

EIN NEUES HOCHTEMPERATURKALORIMETER
ZUR MESSUNG WAHRER
SPEZIFISCHER WÄRMEN BIS 700°C
DIE SPEZIFISCHE WÄRME DES ALUMINIUMS
BIS ZUM SCHMELZPUNKT

von

ALWIG STINGELE

1961

EIN NEUES HOCHTEMPERATURKALORIMETER ZUR MESSUNG
WAHRER SPEZIFISCHER WÄRMEN BIS 700°C
DIE SPEZIFISCHE WÄRME DES ALUMINIUMS BIS ZUM
SCHMELZPUNKT

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt
von
Alwig Stingeles
aus
Mittelberg/Kl. Walsertal

Juli 1961



1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr.F.E. W i t t i g
 2. Berichterstatter: Professor Dr.G.M. S c h w a b
- Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1961

Meinen lieben Eltern

Diese Dissertation wurde in der Zeit vom Dezember 1956 bis Dezember 1959 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. M. S c h w a b

möchte ich an dieser Stelle für das stets gezeigte Interesse und die wohlwollende Förderung meiner Arbeit herzlich danken.

Ebenso herzlich danke ich

Herrn Privatdozenten Dr. F. E. W i t t i g

für die Stellung des Themas, seine wertvollen Ratschläge und die bei der Arbeit erwiesene Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	1
I. Mechanischer Aufbau der Apparatur	9
1. Der äußere Ofen	9
2. Der Thermostat	12
3. Das Kalorimeter	15
4. Die Probe	16
II. Der Aufbau der Regelkreise	16
1. Regelung des äußeren Ofens	17
a) Der 2-Punktregler	19
b) Linearisierung des 2-Punktreglers .	20
c) Integrale Leistungsnachstellung .	22
2. Regelung des Thermostaten	25
III. Die Prüfung der adiabatischen Bedingung .	27
1. Gradienten im Kalorimeter	29
a) Radiale Gradienten	29
b) Vertikale Gradienten	32
2. Die Bestimmung der Nullpunkts- spannung $x(T)$	37
3. Die Abhängigkeit der Enthalpie von der Aufheizungsgeschwindigkeit	42
a) Der adiabatische Fall	42
b) Der nichtadiabatische Fall	42
c) Der scheinbar adiabatische Fall . .	44
IV. Die Messung der wahren spezifischen Wärme.	46
1. Die Enthalpiemessung	49
a) Leistungsmessung	49
b) Messung der Wärmeaustauschkon- stante K	57
c) Zeitmessung	59

2. Die Temperaturmessung	60
3. Meßprotokoll	69
V. Die Bestimmung der Wasserwerte	73
VI. Fehlerabschätzung	79
VII. Die Messung der wahren spezifischen Wärme von Aluminium	81
1. Messungen mit Kalorimeter Typ 1 (bis 500°C)	81
2. Messungen mit Kalorimeter Typ 3 (bis 650°C)	81
3. Vergleich der Meßergebnisse aus Kalori- meter Typ 1 und Typ 3	83
VIII. Vergleich der Meßergebnisse mit anderen Autoren	83
IX. Diskussion der wahren spezifischen Wärme des Aluminiums	96
1. Formelmäßige Wiedergabe der Ergebnisse	96
2. Deutung der Exzess-Spezifischen Wärme durch Fehlstellenmechanismus nach SCHOTTKY und FRENCKEL	98
a) Üblicher Ansatz	98
b) Neuer Ansatz - Einführung der Schwingungsentropie s_0	101
α) Ableitung für Schottky-Defekte	102
β) Ableitung für Frenckel-Defekte	105
c) Prüfung der neuen Ansätze durch Berechnung von Konfigurationsentro- pie und Schwingungsentropie	107
α) Ableitung für Schottky-Defekte	108
β) Ableitung für Frenckel-Defekte	109
d) Auswertung der Meßdaten verschie- dener Autoren	112
e) Zusammenfassung	117
3. Analyse der spezifischen Wärme C_p des Aluminiums	118
a) Temperaturbereich 100° - 500°	118
b) Temperaturbereich 500° - 658°	119
Zusammenfassung	122
Literaturverzeichnis	125

Einleitung

Für technische Zwecke reicht meist die ungefähre Kenntnis der Wärmehalte von Metallen und Legierungen. Es bereitet keine sonderlichen Schwierigkeiten, die Wärmehalte und die daraus abgeleiteten spezifischen Wärmen mit Hilfe von einfachen Anordnungen auf $\pm 5\%$ genau zu bestimmen.

Zur Überprüfung von theoretischen Ansätzen und Modellvorstellungen bedarf es jedoch einer wesentlich genaueren Kenntnis der Wärmehalte und spezifischen Wärmen. Einige Beispiele für die Anwendungsmöglichkeiten von Enthalpie- und C_p -Messungen sollen das erläutern.

Bei thermodynamischen Berechnungen werden häufig die molaren Enthalpien und Entropien der reinen Metalle mit ihrer Temperaturabhängigkeit gebraucht. Dabei werden die molaren Enthalpien meist auf die Standardenthalpie $H = 0$ bei der Temperatur von 25°C bezogen.

Für die Umrechnung der Standardentropien, die ebenfalls auf 25° bezogen sind, auf andere Temperaturen benötigt man sehr genaue $C_p(\vartheta)$ -Werte. Die Umrechnung geschieht nach der Gleichung:

$$S_\vartheta = S_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{C_p(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta$$

Die Atomwärme von reinen Metallen setzt sich aus verschiedenen Anteilen zusammen:

1. Atomschwingungen:

- a) harmonische (Modell von Einstein und Debye für C_v , Dulong-Petitscher Wert bei höheren Temperaturen)

- b) anharmonische (Gitterdilatation, Zusammenhang mit Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität:

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0}{\chi} \vartheta$$

2. Elektronenwärme:

Beitrag der Metallelektronen zur Atomwärme, Prüfung des Bändermodells.

Jedem dieser Beiträge liegt ein bestimmtes Modell zu Grunde. Nun wird aber der größte Anteil von den harmonischen Atomschwingungen geliefert, und die anderen Beiträge folgen nur noch als kleine Differenzen großer Zahlen, nämlich der berechneten Schwingungswärme und der gemessenen spezifischen Wärme. Daher kommt eine Analyse der Komponenten der Atomwärme nur in Frage, wenn die gemessenen spezifischen Wärmen auf 0,1 - 0,2 Prozent sicher sind.

Als weitere Beiträge für die Atomwärme von reinen Metallen kommen die kooperativen Effekte, die sich auf die Gitterstruktur der Metalle beziehen, in Frage:

3. Fehlstellenbildung (Löcherbildung)
4. Ordnungs- Unordnungsumwandlungen
5. Ferromagnetische Umwandlungen

Auch diese Effekte sind mit meist nur kleinen Enthalpieänderungen verknüpft, so daß die spezifische Wärme sehr genau gemessen werden muß, um quantitative Aussagen machen zu können.

Der Aufgabenkreis von C_p -Messungen wird bei der Aufklärung von metallischen Zweistoff- und Mehrstoffsystemen stark erweitert.

- a) Aus der Abweichung der gemessenen spezifischen Wärme von der aus den additiven Anteilen der Legierungs-

komponenten berechneten, - (Abweichung von dem Neumann-Kopp'schen Gesetz) - kann die Temperaturabhängigkeit der Bildungs- bzw. Mischungswärmen von intermetallischen Phasen bestimmt werden. Ist die Legierung bei Zimmertemperatur in ihre Komponenten zerfallen (streng heterogen), dann kann die Bildungswärme der intermetallischen Phase durch Integration über alle Abweichungen von dem additiven Verhalten direkt gemessen werden. Dazu ist allerdings eine vorhergehende metallographische Untersuchung notwendig, die die Annahme der Heterogenität bestätigt.

Auch diese Messungen sind nur sinnvoll, wenn sie mit hoher Präzision ausgeführt werden, da die Abweichungen meist nur einige Prozent betragen.

b) Durch die Messung von Umwandlungswärmen bei Phasenübergängen in intermetallischen Systemen ist es möglich, die Bildungswärmen der beiden Phasen ineinander umzurechnen. Meist werden diese Umwandlungswärmen nicht auf einmal bei einer bestimmten Temperatur (isotherme Umwandlungswärme), sondern über einen größeren Temperaturbereich, gemäß der Verschiebung der Phasengrenzen, frei. Daher resultiert auch hier eine meist nur kleine Änderung der spezifischen Wärme.

c) Die Messung der spezifischen Wärme kann nicht nur zur Aufklärung der Energetik von intermetallischen Systemen, sondern auch zur Aufklärung der Kinetik herangezogen werden. Durch die Wahl von verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten (Anlassungsvorgang) - je nach thermischer Vorbehandlung (Abschrecken, langsames Abkühlen) - ist es möglich, die Einstellungsgeschwindigkeit von Gleichgewichten zu beobachten. Beim Übergang von metastabilen Zuständen in das thermodynamische Gleichgewicht läßt sich unter Umständen die Bildungswärme und die Bildungsentropie des metastabilen Zustands bestimmen.

Zusammenfassend ist zu sagen: Bei dem sehr weiten Aufgabenbereich von C_p -Messungen kommt es im wesentlichen immer auf die Messung von gelegentlich sehr kleinen Abweichungen gegenüber einem normalen Verhalten an. Daraus folgt, daß diese Aufgaben nur bei einer hohen Genauigkeit der C_p -Messungen gelöst werden können.

Es sollen nun die Methoden betrachtet werden, die für die Lösung der obengenannten Probleme in Frage kommen.

Nach A. Eucken unterscheidet man zwischen Methoden der primären Zustandsänderung und Methoden der primären Energiezufuhr. Bei den Methoden der primären Zustandsänderung resultiert aus einer primär vorgenommenen Zustandsänderung der Probe (z.B. durch plötzliche Änderung der Umgebungstemperatur) eine Änderung des Wärmeinhalts, die kalorimetrisch gemessen wird. Dagegen bewirkt bei der Methode der primären Energiezufuhr eine der Probe zugeführt Energiemenge (z.B. als Joulsche Wärme einer elektrischen Heizung) die gemessene Temperatur- und Wärmeinhaltsänderung der Probe.

I. Methoden der primären Zustandsänderung:

1. An erster Stelle ist die Mischungsmethode (drop-method) zu nennen. Die Probe wird auf eine bestimmte Ausgangstemperatur T_a erhitzt. Durch plötzliches Abschrecken in einem Kalorimeter gibt sie den Wärmeinhalt, der der Temperaturdifferenz zwischen Ausgangs- und Endtemperatur (im Kalorimeter) entspricht, an das Kalorimeter ab. Dabei kann die Enthalpiedifferenz in einem isothermen Umwandlungskalorimeter (z.B. Bunsen'sches Eiskalorimeter) oder in einem Erwärmungskalorimeter (Flüssigkeits- oder Metallblockkalorimeter) ge-

messen werden. Bei dieser Methode kann nur die Enthalpie der Probe gemessen werden. Die spezifische Wärme muß durch Differentiation nachträglich bestimmt werden. Bezüglich der Enthalpie ist die Methode sehr genau. Nach neueren Arbeiten des Bureau of Standards wurde mit dem Eiskalorimeter eine Genauigkeit von 0,1% erreicht.

Ein großer Nachteil der Methode ist, daß die Probe über große Temperaturintervalle hinweg abgeschreckt werden muß. Bei intermetallischen Phasen kann sich dabei vielfach das Gleichgewicht nicht einstellen. Kleinere Effekte von C_p können leicht übersehen werden, da die Enthalpiefunktion bei dieser Methode nur punktweise und nicht stetig bestimmt wird.

Im wesentlichen kommt daher die Mischungsmethode nur bei der Messung an reinen Substanzen ohne kinetisch kritische Umwandlungen in Frage.

2. Bei den Abkühlungsmethoden wird die Probe zunächst auf eine Ausgangstemperatur T_a gebracht. Aus der Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Temperaturänderung bei der Abkühlung der Probe kann die spezifische Wärme und die Enthalpie berechnet werden, wenn die Wärmeaustauschkonstante $k(T)$, die den Wärmeaustausch der Probe mit ihrer Umgebung beschreibt, bekannt ist. (Abkühlungsmethode nach Dulong-Petit). Der Nachteil der Methode besteht in der Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante k . Außerdem ist die Gleichgewichtseinstellung wegen der großen Abkühlungsgeschwindigkeit fraglich. Daher dürfte das Verfahren nur noch für informatorische Messungen geeignet sein (Thermische Analyse).

Die Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante vermeidet

OELSEN¹⁾ in einem neueren Verfahren. Er mißt die Wärmeabgabe der Probe bei der Abkühlung in einem Erwärmungskalorimeter. Dieses Prinzip kann am besten an der folgenden Gleichung veranschaulicht werden, die bei adiabatischer Arbeitsweise gilt:

$$dT_k \cdot W_k = dT_p \cdot W_p$$

W_k Wasserwert des Erwärmungskalorimeters

dT_k Temperaturänderung des Erwärmungskalorimeters

W_p Wasserwert der Probe (gesuchte Größe)

dT_p Temperaturänderung der Probe beim Abkühlen

Die Gleichung besagt, daß bei dieser Methode die Temperaturänderung der Probe durch eine Temperaturänderung des zweiten Kalorimeters abgebildet wird. Dabei ist der Abbildungsmaßstab durch das Verhältnis der beiden Wasserwerte W_k und W_p gegeben. Das Verfahren, das sich vor allem durch eine hohe Meßgeschwindigkeit auszeichnet (in einer Messung kann die ganze Enthalpiefunktion bestimmt werden), scheint noch weiter verbesserungsfähig zu sein. Für adiabatisches Arbeiten ist ein Umwandlungskalorimeter als zweites Kalorimeter geeigneter. Die Wärmeabgabe der Probe wird dann aus dem Umsatz N und der Umwandlungswärme Q_u bestimmt:

$$W_p(T) \cdot dT_p = Q_u \cdot dN$$

Die Abkühlgeschwindigkeit kann bei OELSEN nicht beeinflußt werden. Daher bleibt auch hier eine Unsicherheit in der Gleichgewichtseinstellung bestehen. Außerdem können die Zeitkonstanten der Temperaturfühler in der Probe bei raschem Abkühlen eine fehlerhafte und unbestimmte Verschiebung der Temperaturskala bewirken. Vielleicht gelingt es durch Anbringung von geeigneten Dämpfungsgliedern zwischen Probe und Kalorimeter die

Abkühlgeschwindigkeit entscheidend zu beeinflussen.

II. Methoden der primären Energiezufuhr:

Bei diesen Methoden folgt die Temperaturänderung der Probe aus der zugeführten Energie.

1. Direkte Energiezufuhr: Bei direkter Energiezufuhr wird die Probe - als Draht ausgebildet - durch den elektrischen Strom aufgeheizt (Drahtmethode von PIRANI). Unter Verwendung vieler elektronischer Hilfsmittel kann diese Methode vollautomatisch ausgebildet werden. Doch ist die Genauigkeit nur sehr gering (POCHAPSKI gibt z.B. 5 % als Fehler an), so daß wir die Methode mehr zu den technischen rechnen dürfen.

2. Indirekte Energiezufuhr: Bei indirekter Energiezufuhr wird die Energie in der Regel und auch wohl am besten der Probe durch eine elektrische Heizung zugeführt. Daneben besteht noch die Möglichkeit, die Energie durch thermisch erzeugte Elektronen (z.B. SEEKAMP²⁾, WOLLENBERGER³⁾) zuzuführen.

a) Die Erwärmungsmethode hat wie die Abkühlungsmethode den Nachteil der Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante k . Dagegen kann die Temperaturänderung der Probe wie bei allen Methoden der primären Energiezufuhr in weitem Umfang variiert werden.

b) Die Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante versucht die adiabatische Aufheizmethode zu vermeiden. Hier wird durch besondere apparative Hilfsmittel der Wärmeaustausch mit der Umgebung unterdrückt. Diese Methode, die zum erstenmal von MOSER⁴⁾ mit einer Genauigkeit von ± 1 % realisiert wurde, erschien uns am geeignetsten, um den obengenannten Aufgabenkreis von C_p -Messungen zu lösen.

Um die gewünschte Genauigkeit von 0,1 - 0,2 Prozent zu erreichen, bedarf die Methode eines hohen experimentellen Aufwandes und einer kritischen Behandlung. Dies soll in der folgenden Arbeit gezeigt werden. Bei unkritischer Behandlung kann die Genauigkeit leicht um eine Größenordnung sinken. Die größte Fehlerquelle der Methode liegt in der Nichteinhaltung der Adiabasie. Leider vermißt man bei den meisten Autoren, die sich der adiabatischen Methode bedienen, eine strenge Kritik der adiabatischen Bedingungen. Meist findet man nur den Hinweis, daß adiabatisch gearbeitet wurde, ohne nähere Angabe, wie dies erreicht und geprüft wurde. Bei der Beurteilung der Zuverlässigkeit von Daten aus adiabatischen Methoden muß daher stets berücksichtigt werden, inwieweit und ob überhaupt das adiabatische Verhalten des Kalorimeters untersucht wurde.

Die adiabatische Methode erscheint als einzige geeignet, die obengenannten Probleme mit der gewünschten Genauigkeit zu lösen. Der Gang der spezifischen Wärme kann stetig verfolgt werden, ohne daß kleine Effekte übersehen werden können. Die Aufheizgeschwindigkeit kann so klein gehalten werden, daß sich bei den meisten intermetallischen Phasen das Gleichgewicht einstellen wird. Die von uns erreichte Genauigkeit ist ausreichend, um noch kleine Effekte messen zu können.

Unser erstes Ziel mit der neuen adiabatischen Methode war es, Aussagen über die nichtadditiven Anteile in den Systemen Al-Zn, Al-Ag⁵⁾ zu machen. Dazu war es zunächst notwendig, die wahre spezifische Wärme der reinen Randkomponenten zu messen.

In dieser Arbeit wurde die spezifische Wärme und die Enthalpie des Aluminiums mit zwei verschiedenen Kalorimetertypen gemessen. Die Ergebnisse wurden mit den

Daten anderer Autoren verglichen. Vielfach wird für einen Literaturvergleich die Formel von KELLEY⁶⁾ benutzt. KELLEY hat aus den Daten von ca 30 Autoren einen wahrscheinlichsten Wert für die Enthalpie und die spezifische Wärme des Aluminiums berechnet. Er gibt für seine Formel einen Fehler von nur $\pm 0,5$ % an, ohne daß ein Urteil über den Grad der Übereinstimmung der verschiedenen Autoren gegeben wird.

Es erschien uns daher unerläßlich, eine Analyse sämtlicher von KELLEY zitierten Daten vorzunehmen, um einen Eindruck von der Verteilung der Meßpunkte der verschiedenen Autoren zu bekommen. Wie aus Abschn.VIII folgt, streuen die Meßwerte der verschiedenen Autoren bis zu ± 7 %, so daß eine große Willkür in der Festlegung eines wahrscheinlichsten Wertes auf $\pm 0,5$ % besteht.

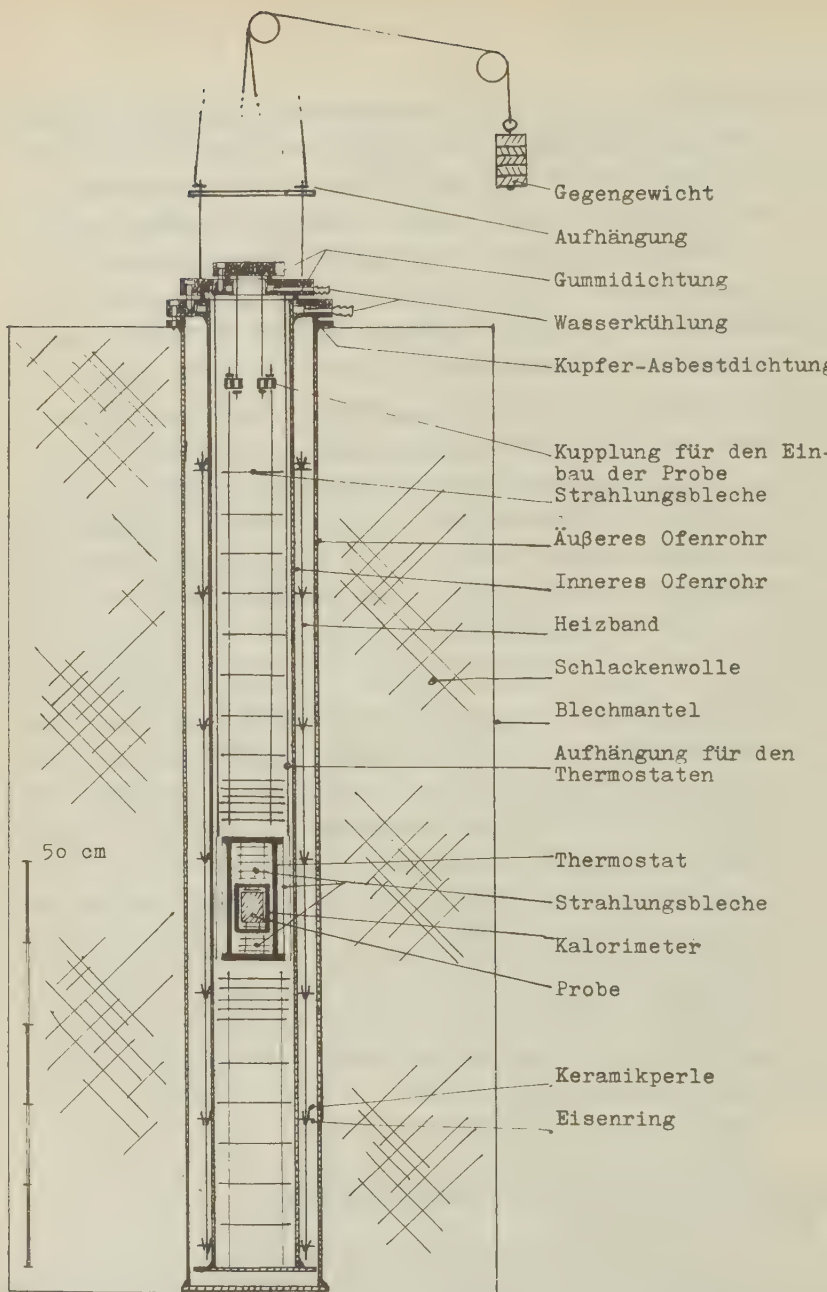
In dieser Arbeit wurde zunächst ein schon vorhandenes Hochtemperaturkalorimeter⁷⁾ untersucht und damit die wahre spezifische Wärme des Aluminiums gemessen. Da es den gestellten Genauigkeitsansprüchen (Reproduzierbarkeit auf $\pm 0,1$ %; Absolutfehler $\pm 0,5$ %) nicht genügte, wurde ein neues Kalorimeter konstruiert, mit dem die geforderte Genauigkeit leicht erreicht werden konnte.

Durch eine Gegenüberstellung der verschiedenen Kalorimetertypen soll gezeigt werden, auf welche Gesichtspunkte beim Bau, bei der Eichung und bei der Messung an adiabatischen Hochtemperaturkalorimetern besonders geachtet werden muß.

I. Mechanischer Aufbau der Apparatur

1. Der äußere Ofen

Abb.1 zeigt das Aufbauschema der Apparatur. Das eigentliche Kalorimeter befindet sich in einem Metallblockthermostaten, der sich nach dem Prinzip des Doppelther-



A b b. 1

Gesamtansicht des Kalorimeters

mostaten von WITTIG und HUBER⁸⁾ wiederum in einem äußeren Ofen befindet. Obwohl der äußere Aufbau im wesentlichen dem eines Hochtemperaturkalorimeters zur Messung von Reaktionswärmen gleicht, sind einige Unterschiede zu beachten.

Um eine möglichst trägheitslose Nachsteuerung von Thermostat und äußerem Ofen beim adiabatischen Erwärmen des Kalorimeters zu erreichen, sollten diese Teile eine möglichst geringe Totzeit und eine kleine Zeitkonstante besitzen. Dabei verstehen wir unter der Totzeit z_t die Zeit, die vom Augenblick einer plötzlichen Leistungsänderung der Ofenheizung bis zu der daraus folgenden Temperaturänderung des Ofens vergeht, während die Zeitkonstante z_k die Zeit angibt, nach der die neue Gleichgewichtstemperatur erreicht würde, wenn die Temperaturänderung gleich groß wie am Anfang bliebe.

Wir machten daher den Versuch, die Totzeit und die Zeitkonstante des sonst üblichen keramischen Ofens durch eine neue Konstruktion wesentlich zu vermindern. Da Totzeit und Zeitkonstante mit der Wärmekapazität des Ofens abnehmen, wählten wir Eisen als Ofenmaterial, da es im Vergleich mit keramischen Materialien eine kleine Wärmekapazität und als weiteren Vorteil gute Wärmeleitung besitzt, die einen schnellen Temperaturausgleich im Ofen ermöglicht.

Der Ofen besteht aus zwei ineinandergestellten Eisenrohren, zwischen denen sich die Heizung befindet. Diese besteht aus Cr-Ni-Bändern, die in axialer Richtung auf einem Zylindermantel ausgespannt und mäanderförmig verbunden sind. Um Kontakt mit der Ofenwand zu verhindern, sind die Bänder durch Abstandsringe, in die keramische Isolierperlen eingelassen sind, auf Abstand

gehalten. Als sehr vorteilhaft hat es sich erwiesen, das Heizband zu verdrillen. Dadurch wird ihm eine größere Steifigkeit verliehen und vor allem die Verbiegung in einer bestimmten Richtung bei der Erwärmung vermieden. Sowohl das äußere als auch das innere Ofenrohr sind nach unten abgeschlossen und oben mit einem kühlbaren Flansch versehen. Es besteht so die Möglichkeit, den Heizraum und den Innenraum des Ofens aus-
/zupumpen und mit Schutzgas zu füllen.

Nach unserer Erfahrung arbeiten die Kantal-Heizelemente des Thermostaten am besten in Luft. Bei Verwendung von Argon als Schutzgas waren häufige Reparaturen der Heizwendeln unvermeidbar. Die Beständigkeit der Kantal-Legierung beruht nämlich auf einer Oxydschicht, die in normaler oder reduzierender Atmosphäre zerstört wird, und die Legierung somit brüchig werden läßt.

Es empfiehlt sich daher bei der Messung von Substanzen, die nur in dünnsten Schichten an der Oberfläche oxydieren, auf Schutzgas zu verzichten. Meist sind diese Metalle (wie z.B. Al) schon bei Zimmertemperatur an der Oberfläche oxydiert, und durch gewichtsanalytische Untersuchung wurde festgestellt, daß bei Erhitzung bis zum Schmelzpunkt keine weitere Oxydation mehr stattfindet.

Zur Isolierung gegen die Umgebung steht der Ofen in einem großen Blechmantel, der mit Schlackenwolle gefüllt ist.

Die Flansche wurden stets mit Wasser gekühlt. Die Isolierung nach außen war dann so gut, daß an dem äußeren Blechmantel bis zu einer Kalorimetertemperatur von 700°C keine besondere Erwärmung festgestellt wurde.

2. Der Thermostat (Abb.3)

Der Thermostat (6) besteht aus einer korrosionsbeständigen Cu-Al-Legierung (10 Gew.% Al). Reines Kupfer ist ungeeignet, da es bei höheren Temperaturen (ab 400°C) verdampft und sich an den kälteren Stellen der Apparatur wieder niederschlägt. Dadurch kann die notwendige Isolierung der Thermoelemente verloren gehen und somit jede Messung illusorisch werden.

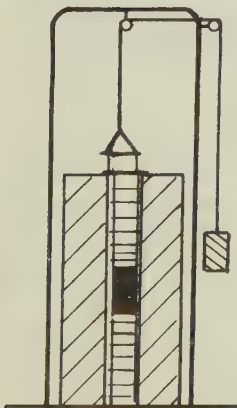
Der Thermostat steht auf drei drehbaren Sicherungsriegeln (16) zwischen drei dünnen Eisenstangen (13), die an dem Kühlflansch des äußeren Ofens (2) befestigt sind. Mit Hilfe eines Seilzuges und eines Gegengewichts kann dieser Flansch mit dem daranhängenden Thermostaten aus dem äußeren Ofen herausgezogen werden. Der Thermostat kann in jeder beliebigen Stellung fixiert werden. (Abb.2) Zur Ausführung von Reparaturen an der Unterseite des Thermostaten ist die Stellung 2c) besonders günstig.

Abb. 2

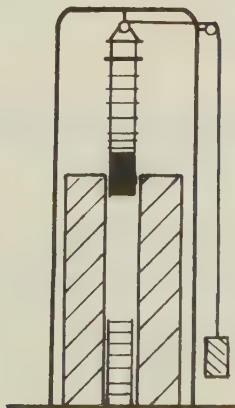
a)

b)

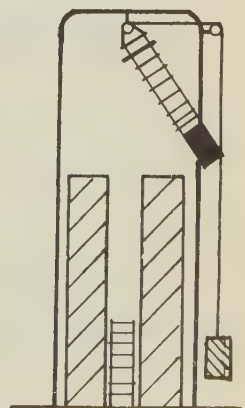
c)



Messung

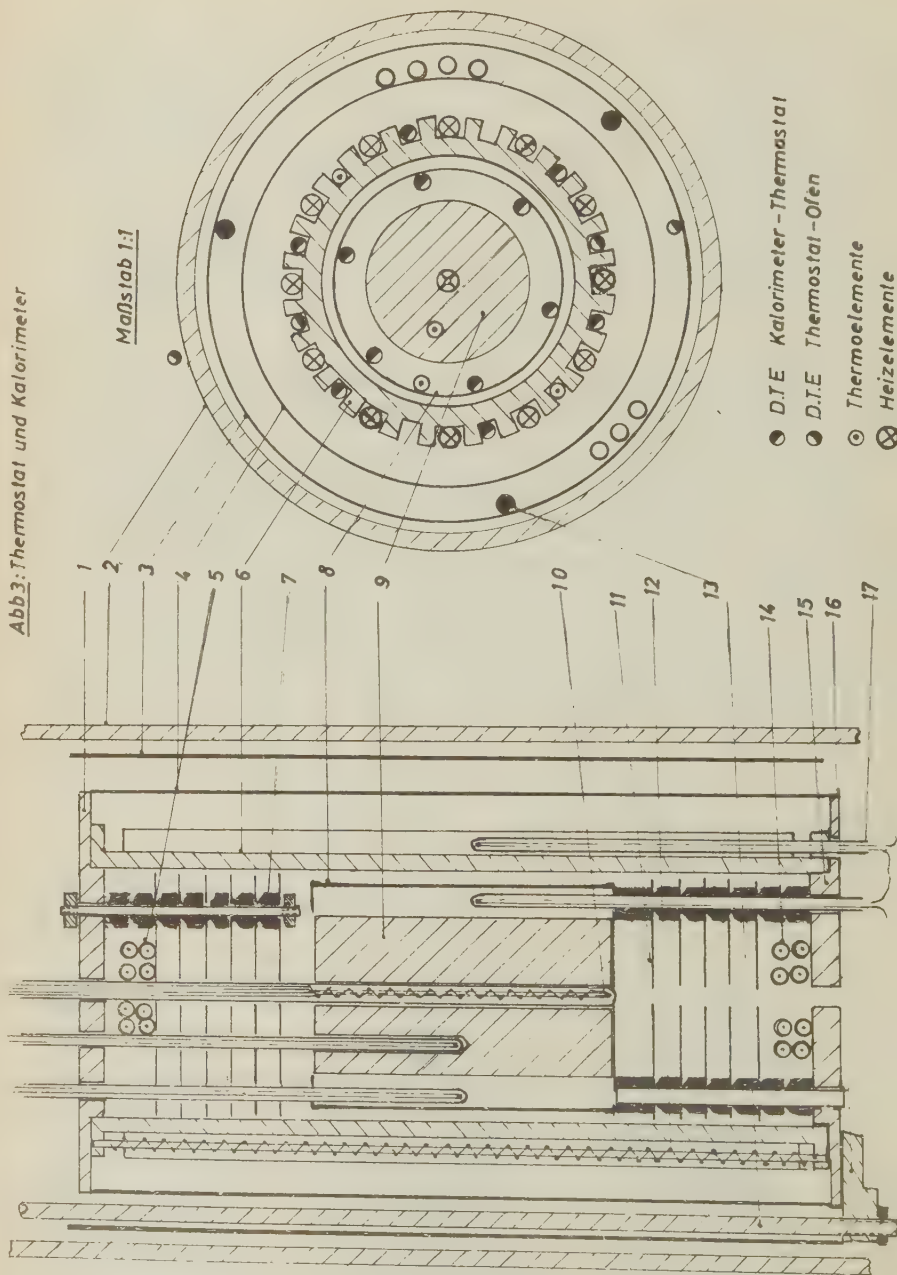


Einbau der Probe



Montage

Abb 3: Thermostat und Kalorimeter



Um Gradienten in axialer Richtung in der Nähe des Thermostaten zu unterdrücken, wurde unter- und oberhalb des Thermostaten ein System von Strahlungsblechen angebracht. Das obere System ist durch Kupplungen nach oben verschiebbar und kann an den Stangen, an denen der Thermostat hängt, befestigt werden. Dies ist notwendig, um den Thermostatendeckel beim Einbau der Probe bequem herausnehmen zu können. Zur Verhinderung starker radialer Abstrahlung ist der Thermostat zunächst von einem Silbermantel (4) und zusätzlich - auf Abstand gehalten - von einem Cr-Ni-Mantel (3) umgeben. So sind nach allen Richtungen klar definierte Strahlungsverhältnisse gegeben. Dies ist eine wichtige Voraussetzung, um gut reproduzierbare Messungen zu erhalten.

Die Anordnung der Thermoelemente und die Konstruktion der Thermostatenheizung gehen am besten aus Abb.3 hervor. Im Thermostatenmantel (6) sind 24 Nuten eingefräst. In diesen Nuten befinden sich:

12 Heizelemente (12), die manderförmig verbunden sind.
10 Thermoelemente:

2 Differentialthermoelemente aus Cr-Ni zur Messung und Regelung der Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Thermostat

2 Thermoelemente aus Cr-Ni zur Messung und Regelung der Thermostaten temperatur

6 Differentialthermoelemente zur Messung und Regelung der Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Kalorimeter (17)

Die Anordnung ist zweckmäßigerweise kreissymmetrisch gewählt. Der Thermostatendeckel (1) ist genau in den Mantel eingepaßt. Er hat Bohrungen für die Durchführung der Kalorimeterthermoelemente und für die Kalorimeterheizung. An seiner Unterseite befindet sich

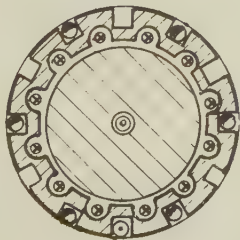
eine Zusatzheizung (5) und ein System von Strahlungsblechen aus Silber (7).

Auf dem Thermostatenboden (15) steht der Mantel, genau in eine ringförmige Nute eingepaßt. In symmetrischer Anordnung zum Thermostatendeckel befindet sich oberhalb des Bodens wieder eine Zusatzheizung (14) und ein System von Strahlungsblechen (11). Die Zuführung der Thermostatenheizung und sämtliche obengenannte Thermoelemente zusätzlich der Differentialthermoelemente für das Kalorimeter werden von unten her durch den Thermostatenboden in den Thermostatenmantel bzw. das Kalorimeter eingeführt. Um ein Verrutschen in vertikaler Richtung zu verhindern, wurden die Schutzrohre der Thermoelemente mit einem Kitt aus Wasserglas und Talkum an der Bodenplatte und in den Nuten des Thermostaten angekittet. Dieser Kitt hat sich für hohe Temperaturen als sehr geeignet erwiesen.

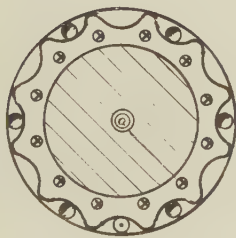
Die Thermoelemente werden zwischen dem Silber- und dem Cr-Ni-Blech dem Thermostatenboden zugeführt. Wegen der starken Verminderung von Gradienten wird dadurch der Einfluß von parasitären Thermokräften verhindert.

Zur Unterdrückung von Kriechströmen, die bei hohen Temperaturen über die schlechter werdende Isolation der Thermoelemente von den Heizelementen des Thermostaten her in die Kompensationskreise eingeführt werden könnten, wurde der Thermostat und das Cr-Ni-Blech, das mit allen Thermoelementzuführungen guten Kontakt hat, geerdet. Durch diesen Trick⁹⁾ gelang es uns, Kriechströme bis zur höchsten Versuchstemperatur von 700°C zu verhindern.

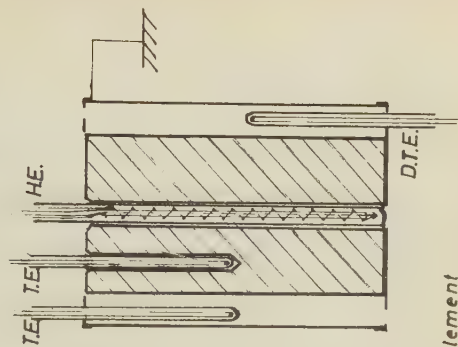
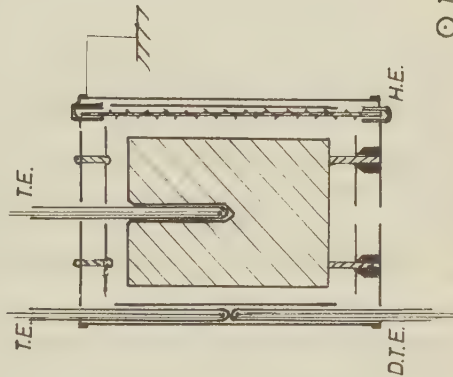
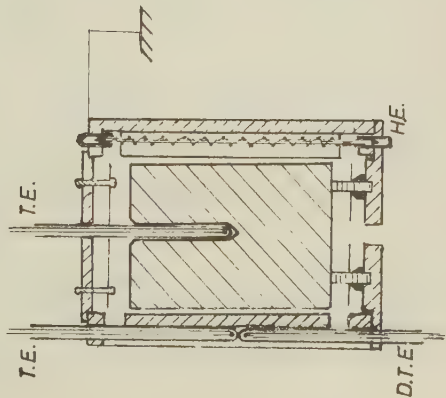
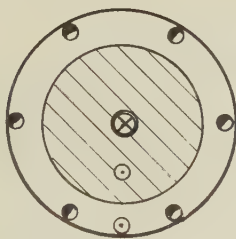
Typ 1



Typ 2



Typ 3



⊙ T.E. Thermoelement
 ● D.T.E. Differentialthermoelement
 ⊗ H.E. Heizelement

Abb. 4. Probe und Kalorimeter in
 verschiedenen Anordnungen

Maßstab 1:1

3. Das Kalorimeter

Das Kalorimeter steht auf drei keramischen Perlen, die das Strahlungsblechsystem des Thermostatenbodens abschließen. Es wird außerdem durch die Schutzrohre des Differentialthermoelementes gehalten und genau in der Mitte des Thermostaten zentriert.

Abb.4 zeigt die verschiedenen von uns verwandten Kalorimetertypen. Zunächst war das Kalorimeter Typ 1 eingebaut. Es bestand aus der gleichen Cu-Al-Legierung wie der Thermostat. Um nach außen eine gut reflektierende Oberfläche zu erhalten, war es von einem dünnen Silberblech umgeben. Die sechs Differentialthermoelemente befanden sich in Nuten zwischen der Kalorimeterwand und diesem Silberblech. Die Kalorimeterheizung bestand aus 12 Heizelementen, die sich im Innern des Kalorimeters in ausgefrästen Nuten befanden. Die Heizelemente waren nur oben und unten isoliert, um einen guten Wärmeübergang durch Strahlung auf die Probe zu ermöglichen. Die Konstruktion der Kalorimeterheizung ist aus Abb.4. ersichtlich.

Kalorimeter Typ 2 bestand aus 0,3 mm starkem Silberblech (Degussa Feinsilber). Zwischen den Differentialthermoelementen und den Heizwendeln befand sich noch ein weiteres, wellenförmig gefaltetes Silberblech, das die Überhitzung der Thermoelemente durch die Kalorimeterheizung verhindern sollte. Daß dieser Schutz ungenügend war, wird in Absch.III gezeigt. Die Anordnung der Heizwendeln der Regel- und der Meßthermoelemente war gleich wie bei Kalorimeter Typ 1.

In Kalorimeter Typ 3 (s.Abb.3 und 4) wurde die endgültige Form des Kalorimeters gefunden. Sie ist zugleich die denkbar einfachste. Das Kalorimeter besteht nur

noch aus einer nach oben offenen Silberblechdose (8), an deren innerem Rand sich die Differentialthermoelemente (17) und ein in vertikaler Richtung verschiebbares Thermoelement befinden.

Die Kalorimeterheizung (10) und ein weiteres Thermoelement werden von oben her direkt in die Probe eingeführt. Der wesentliche Unterschied gegenüber Typ 1 und Typ 2 besteht in der andersartigen Anordnung der Kalorimeterheizung. In Absch.III sollen die Vorteile der neuen Anordnung ausführlich diskutiert werden.

4. Die Probe

Bei Typ 1 und Typ 2 waren die Proben 40 mm lang und 30 mm im Durchmesser. Durch kleine Silberstrahlungsbleche am Kalorimeterdeckel und -boden sollte der vertikale Wärmeübergang zwischen Kalorimeter und Probe verhindert werden. Die Proben wurden in der Mitte zur Einführung des Thermoelementes 3 mm gebohrt.

Bei Typ 3 wurde auf die Verwendung eines Kalorimeterdeckels verzichtet und die Probe (9) in der vollen Länge des Kalorimeters von 60 mm hergestellt. Das ergab den Vorteil, daß das Verhältnis der Wärmekapazität der Probe zu der des Kalorimeters um 50% verbessert wurde. Außerdem wird die ganze in der Heizwendel entwickelte Wärme in der Probe frei und geht nur über sie zum Kalorimeter über. Da wir nur Metallproben gemessen haben, war die nach oben gerichtete Fläche auch ohne Kalorimeterdeckel stets definiert.

II. Der Aufbau der Regelkreise

Um die Notwendigkeit von Regelkreisen bei der Messung von wahren spezifischen Wärmen nach der Methode der

adiabatischen Aufheizung zu zeigen, müssen wir zunächst die Kalorimetergleichung betrachten, die der Messung und der Auswertung von C_p zugrunde liegt.

W Wasserwert des Kalorimeters
z Zeit

$$L.dz = WdT_k + k(T_k - T_t)dz$$

L Leistung

T_t Thermostatentemperatur

T_k Kalorimetertemperatur

k Wärmeaustauschkonstante

Die Gleichung besagt, daß sich die im Kalorimeter primär erzeugte Wärme (Methode der primären Energiezufuhr) $L.dz$ in zwei Teile aufspaltet. $L.dz$ bewirkt eine Enthalpieänderung $W.dT_k$ des Kalorimeters und einen Wärmestrom $k(T_k - T_t)$, der bei positivem Vorzeichen vom Kalorimeter zum Thermostat fließt. Wegen der Unsicherheit der Wärmeaustauschkonstante k muß das zweite Glied der Gleichung weitgehend unterdrückt werden. Dies ist nur möglich, wenn die adiabatische Bedingung $T_k - T_t = 0$ (genau genommen $\oint T_k df = 0$) so genau eingehalten werden kann, daß die Unsicherheit von $T_k - T_t \neq 0$ vernachlässigbar klein ist.

Dazu bedarf es eines gewissen Aufwandes an Reglern und einer genauen und vor allem kritischen Überprüfung der adiabatischen Bedingung. Wir wollen zunächst die technische Ausführung der adiabatischen Regelung betrachten.

1. Regelung des äußeren Ofens

In Analogie zu dem Wittig'schen Erwärmungskalorimeter haben wir das Prinzip des Doppelthermostaten angewandt. Danach werden für eine Feinregelung des Thermostaten die günstigsten Regelbedingungen geschaffen, wenn die Wärmeabgabe des Thermostaten zu seiner Umgebung (äußerer Ofen) ebenfalls geregelt wird. Dabei soll die Wärmeab-

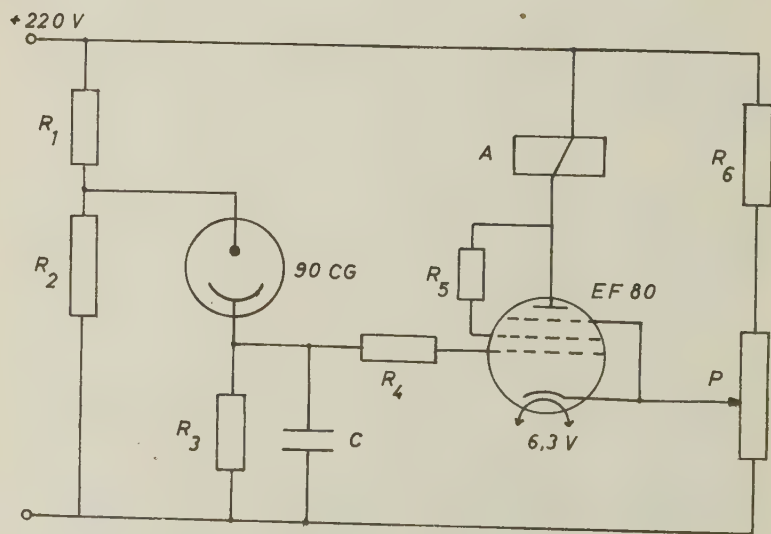
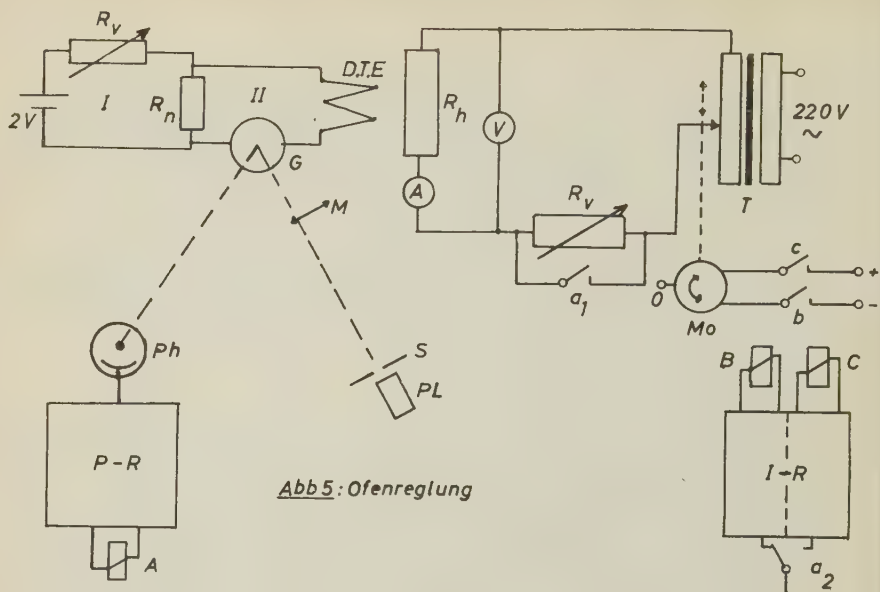
gabe des Thermostaten an den äußeren Ofen um etwa eine Größenordnung größer sein als der maximal zu erwartende Wärmeaustausch zwischen Thermostat und Kalorimeter. Dadurch kann eine Rückwirkung des Kalorimeters (z.B. bei Umwandlungen) auf den Thermostaten vermieden werden; außerdem geschieht die Feinregelung des Thermostaten in einer Umgebung sehr homogener und definierter Wärmestromverhältnisse.

Aus Versuchen ergab sich 5°C als geeignete Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und äußerem Ofen.

Diese Temperaturdifferenz wird mit einem Ni/Cr-Ni-Differentialthermoelement gemessen. Es entspricht ihr eine Spannungsdifferenz von 0,5 mV. Eine gleich große Spannung wird in einem Stromkreis I (s. Abb. 5) entnommen und in einer Kompensationsschaltung (Kreis II) der Thermospannung des Differentials entgegengeschaltet. Der Kreis I besteht aus einer 2-Volt-Batterie, einem Vorwiderstand R_v von 2000 Ohm und einem Normalwiderstand R_n von 0,5 Ohm. Der Strom wird durch Kompensation des Spannungsabfalls an R_n auf 0,5 mV mit einem Dieselhorstkompensator auf 1 mA eingestellt. Diese Einstellung ist jedoch nicht sehr kritisch, da es auf den Absolutwert der vorgegebenen Temperaturdifferenz nicht ankommt.

Im Kreis II ist das Galvanometer G stromlos, wenn die gewünschte Temperaturdifferenz besteht. Bei Abweichung von diesem Sollwert bewirkt der Stromfluß im Kompensationskreis II eine Verdrehung des Galvanometerspiegels.

Die Aufgabe der Regelung besteht nun darin, Abweichungen von der geforderten Temperaturdifferenz (Sollgröße) automatisch durch eine geeignete Änderung der Heizleistung des Ofens zu verhindern. Es soll gezeigt werden, wie die Verdrehung des Galvanometerspiegels



(Abweichung vom Sollwert in der Regelstrecke) praktisch tragheitslos in eine Leistungsänderung des Ofens (Stellgliedveränderung durch den Regler) übersetzt werden kann.

1a) Der 2-Punktregler

Durch eine Projektionslampe PL und eine Abbildungslinse L wird ein rechteckiger Spalt S über den Galvanometerspiegel G in die Ebene einer Photozelle Ph voll ausgeleuchtet abgebildet. Bei einer genau reproduzierbaren Belichtung der Photozelle Ph spricht ein Relais A im Regler R an und schaltet am Ofen eine Leistung L_m ein, die größer ist als die zur Erreichung des Sollwertes notwendige. Der Regler besteht also im Wesentlichen aus einem lichtelektrischen Schalter, der die Ofenheizung zwischen einer großen und einer kleinen Heizleistung schaltet. Dadurch ergibt sich die 2-Punktcharakteristik des Reglers, die sich in periodischen Schwankungen der Regelgröße um den Sollwert ausdrückt. Die trägheitslose Anzeige des Galvanometers bringt einen Vorteil gegenüber dem Fallbügelregler und dem Kontaktthermometer.

Für den lichtelektrischen Schalter bietet sich folgende einfache Schaltung an:

Die Photozelle Ph hat im belichteten Zustand einen wesentlich niedrigeren Widerstand als im unbelichteten (Abb.6). Daher steigt das Potential der Photokathode mit zunehmender Belichtung. Dieses Kathodenpotential wird auf das Steuergitter einer Pentode (EF 80) gegeben, deren Arbeitspunkt durch das Potentiometer P so eingestellt werden kann, daß das im Anodenkreis der Pentode geschaltete Relais A ^{bei} einer bestimmten Belichtung der Photozelle anzieht bzw. wieder abfällt.

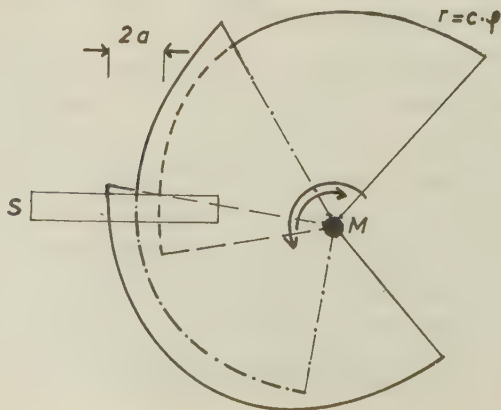
Zwischen dem Relais A und dem Relais, das den Vorwiderstand R_v vor der Ofenheizung überbrückt bzw. einschaltet (große und kleine Heizleistung), ist noch ein weiteres Relais geschaltet. Dies geschah, um die Schaltung von großen Strömen an den empfindlichen Relaiskontakten des Relais A zu vermeiden.

Das Galvanometer G ist so gepolt, daß bei dunkler Photozelle (Ofen relativ zum Thermostaten zu kalt) volle Heizleistung eingeschaltet ist, während bei belichteter Photozelle (Ofen relativ zu warm) der Vorwiderstand R_v und damit kleine Heizleistung eingeschaltet wird.

1b) Linearisierung des 2-Punktreglers

Ein 2-Punktregler befriedigt nicht in seiner Regelleistung, weil er periodische Schwankungen der Sollgröße prinzipiell bedingt. Durch die Verwendung einer Modulation der Regelgröße kann er mit einfachen Mitteln als quasi stetiger Proportionalregler verwendet werden.

Abb.7: Modulation der Regler

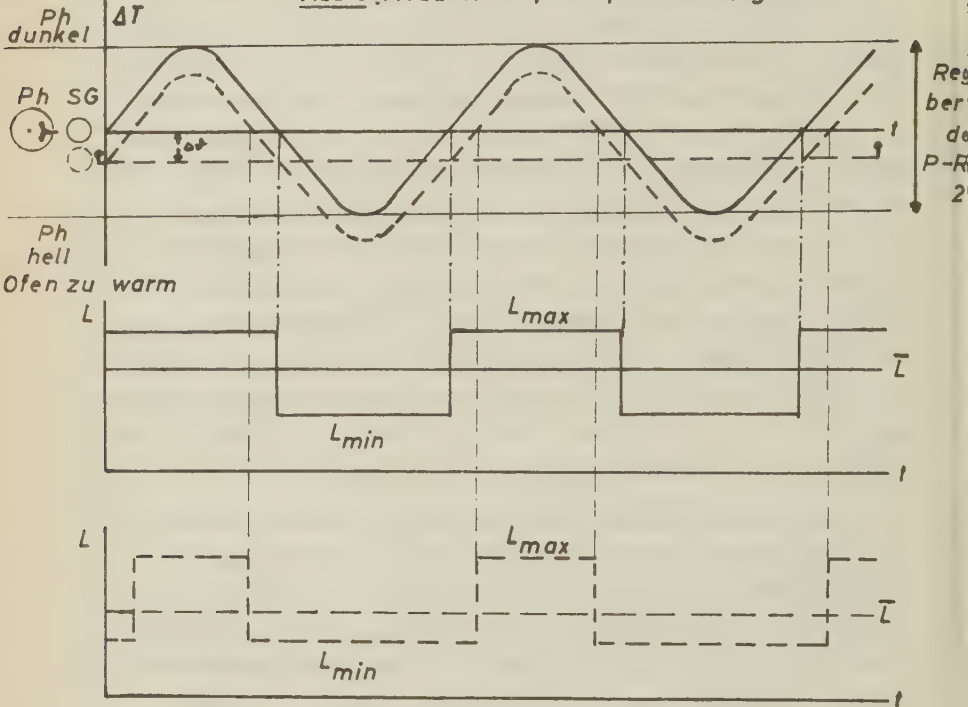


Die Modulationsblende M (s. Abb. 7) hat die Form einer archimedischen Spirale ($r = c \cdot f$), die bewirkt, daß das Spaltbild stets unter einem rechten Winkel geschnitten wird. Diese Blende M wird durch einen Scheibenwischermotor periodisch geschwenkt, wodurch sich eine abwechselnde Belichtung und Verdunklung der Photozelle Ph ergibt. Die Modulation der Photozellenbelichtung gemäß einer Sinusfunktion zeigt Abb. 8. Die Blende M ist so eingestellt, daß bei Nullstellung des Galvanometers (Regler im Gleichgewicht) die Belichtungs- und Abdunklungszeiten für die Photozelle gleich lang sind. Der Regler wandelt, wie oben beschrieben, diese Lichtsignale in gleich lange Einschaltzeiten für große und kleine Ofenleistung.

Bei Abweichung vom Sollwert ändert sich das Verhältnis der Einschaltzeiten durch die Verschiebung des Spaltbildes. Aus Abb. 8 folgt, daß die mittlere Heizleistung L der Temperaturabweichung proportional ist. Dies gilt allerdings nur für den Bereich der doppelten Modulationsamplitude a . Außerhalb dieses Bereiches arbeitet der Regler wieder als 2-Punktregler. Die Steilheit (Verstärkung) des Reglers ist durch die Galvanometerempfindlichkeit gegeben. Sie muß so klein gehalten werden, daß Regelschwingungen noch vermieden werden.

Der Regler arbeitet quasi stetig, da die Totzeit des Ofens wesentlich größer als die Modulationsperiode t_0 ist. Eine genauere Diskussion der Regeltheorie angewandt auf Hochtemperaturkalorimeter erfolgte durch SCHILLING¹⁰⁾ und durch WITTIG und KEMENY¹¹⁾.

Ofen zu kalt



1c) Integrale Leistungsnachstellung

Der mittlere Leistungsbedarf des Ofens steigt mit der Temperatur stark an. Nun kann ein P-Regler die Leistung L nur innerhalb des sog. P-Bereichs (in unserem Fall durch die Modulationsamplitude gegeben) zwischen $L_{\max}$ und $L_{\min}$ verstellen. Wenn der mittlere Leistungsbedarf so ansteigt, daß er gleichgroß wie $L_{\max}$ wird, arbeitet der P-Regler nicht mehr. Es besteht somit die Aufgabe, $L_{\max}$ bzw. $L_{\min}$ so zu verändern, daß sich der Regler stets im P-Bereich befindet. Diese Aufgabe löst ein

sog. I-Regler der die Stellgröße nicht nur proportional der Abweichung von der Sollgröße ändert, sondern noch zusätzlich die Dauer der Abweichung berücksichtigt. D.h. er integriert die Abweichung des Sollwertes über die Zeit und verändert die Stellgröße gemäß diesem Integral. Der I-Regler wird daher die Ofenleistung bei längeren Abweichungen von der Sollgröße verstellen und den Regler dadurch wieder ins Gleichgewicht bringen.

Dies wird durch eine Schaltung erreicht, die die Einschaltzeiten für große und kleine Ofenleistung vergleicht und bei der Überschreitung eines gewissen Verhältnisses der beiden Zeiten eine integrale Nachsteuerung der Ofenleistung bewirkt.

Wir verwenden dafür einen I-Regler, der im wesentlichen aus einer symmetrischen Anordnung zweier elektronischer Verzögerungsrelais besteht. (S.Abb.9) Durch ein polarisiertes Relais A werden die beiden Stromkreise I und II im Rhythmus der Helldunkel-Zeiten an der Photozelle abwechselnd geschlossen und geöffnet.

Ist einer der beiden Stromkreise geschlossen, so beginnt sich ein Kondensator C aufzuladen. Ist dieser Ladevorgang nach der durch R C bestimmten und als Totzeit t^* definierten Zeit abgeschlossen, so steigt das Gitterpotential der Triode 6 SN 7 (V_1 , V_2). Erreicht der Anodenstrom der Triode einen bestimmten Wert, so zündet ein Tyratron T (V_3 , V_4). Dieses Tyratron T läßt dann ein Relais (B,C) anziehen. Das Relais B schaltet einen Stellmotor S ein, der den Ofentransformator in der gewünschten Richtung verstellt.

Zusammenfassend sehen wir, daß durch den Stellmotor S die Ofenleistung L immer dann verstellt wird, wenn nach Schließung eines Stromkreises I bzw. II die Tot-

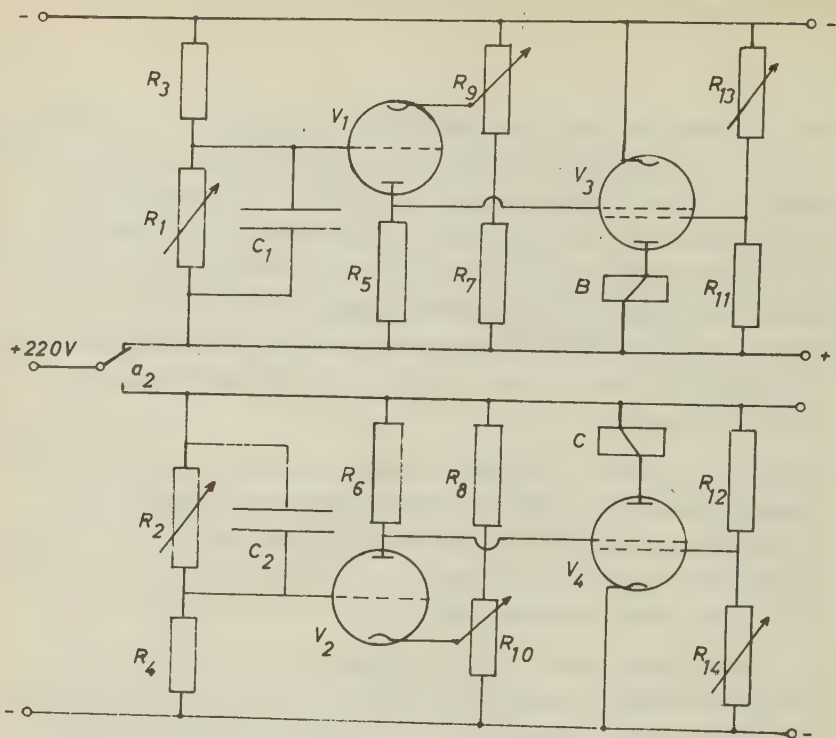
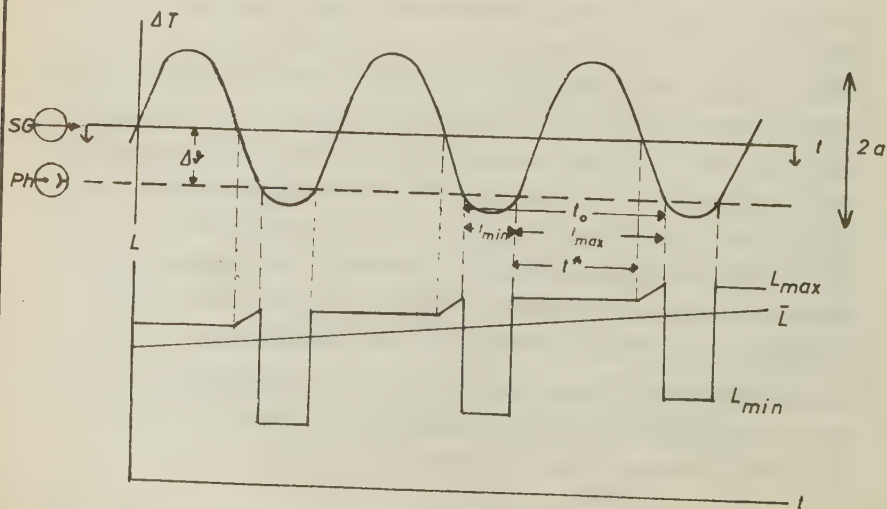


Abb.9: Schaltung des I-Regler

Abb.10: Kennlinie des P-I-Regler



zeit t^* verstrichen ist. Diese Totzeit t^* kann durch Verstellung von R_1 , R_2 , durch die Verschiebung des Arbeitspunktes der Triode und durch die Zündpunktverstellung des Tyrathrons in weiten Grenzen verstellt werden. Wird ein Stromkreis I oder II wieder geöffnet, so entlädt sich der Kondensator C_1 , C_2 momentan, das Tyrathron sperrt, der Relaiskontakt b, c fällt ab und der Motor S bleibt stehen.

Eine Feinregelung der Sollgröße bedingt eine Totzeit t^* , die nur wenig größer als die halbe Modulationsperiode $t_0/2$ sein darf. Da keine großen Regelabweichungen zugelassen sind, muß die integrale Leistungsverstellung schon bei kleinen Abweichungen von der Sollgröße und damit von der Gleichgewichtsschaltzeit $t_0/2$ einsetzen. Diese kurze Einstellung von t^* bewirkt allerdings, daß der Stellmotor sehr häufig mit der Modulationsfrequenz $1/t_0$ kurzfristig eingeschaltet wird. Für einen Dauerbetrieb, wie er bei C_p -Messungen vorliegt, ist diese Einstellung daher nicht sonderlich geeignet.

Da wir bei der Ofenregelung auf eine allzugroße Genauigkeit verzichten konnten, wählten wir eine Einstellung von t^* wie sie aus Abb.10 ersichtlich ist. t^* ist hier nur wenig kleiner als die Modulationsperiode t_0 . Der I-Regler betätigt den Stellmotor in der Zeit $t_{\max} - t^*$, wenn der Regler um d aus dem Gleichgewicht gekommen ist. Das hat den Vorteil, daß der Regler den P-Bereich nicht verläßt und der Stellmotor in der Praxis nur alle 2-3 Min. etwa 3-4mal hintereinander eingeschaltet wird.

Durch die Einstellung der Stellmotorgeschwindigkeit in Verbindung mit der Totzeit t^* , konnte die jeweils günstigste Anpassung des I-Reglers an den P-Regler erreicht werden (z.B. für die verschiedenen Aufheiz-

geschwindigkeiten des Kalorimeters). Eine zu starke integrale Verstellung kann den P-Regler zum Schwingen bringen. Eine zu schwache Verstellung kann unter Umständen nicht verhindern, daß der Regler den P-Bereich verläßt.

2. Die Regelung des Thermostaten

Der Thermostatenregler regelt die Temperaturdifferenz zwischen Thermostat und Kalorimeter. Prinzipiell haben wir die gleiche Anordnung wie beim Ofenregler (Abb.5). Die Sollgröße ist hier die in besonderen Versuchen festgestellte Spannungsdifferenz x , (s.S.37), die von der Temperatur abhängt und für die die adiabatische Bedingung $\oint \text{grad } T_k = 0$ gilt. Sie beträgt nur einige μV .

Weil die Abweichungen von dieser Sollgröße x , wenn bekannt als Korrektur, wenn unbekannt als Fehler, in vollem Umfang in unser Meßergebnis eingehen, waren wir von vornherein darauf bedacht, die größtmögliche Regelgenauigkeit zu erreichen.

Um die Empfindlichkeit der Anordnung zu steigern, wählten wir einen sehr großen Lichtweg zwischen Spalt und Photozelle (5 m). Eine Spannungsdifferenz von $1 \mu\text{V}$ im Kompensationskreis bewirkt eine Lichtzeigerverschiebung von 20 mm. Dieser Verschiebung entspricht eine Änderung der Temperaturdifferenz um $0,02^\circ\text{C}$ bei Verwendung eines 6-fachen Differentialthermoelementes aus Pt/Pt-Rh. Der Regler kann den Lichtzeiger auf $\pm 1-2$ mm konstant halten. Daraus ergibt sich eine Feinregelung der Temperaturdifferenz auf $\pm 1-2 \cdot 10^{-3}^\circ\text{C}$. Diese große Regelgenauigkeit kann allderdings nur erhalten werden, wenn verschiedenen Vorsichtsmaßnahmen beachtet werden. So darf das Galvanometer nicht

mit der vollen Lichtstärke beleuchtet werden um die Bildung von parasitären Thermokräften an den Lötstellen des Galvanometerspiegels durch Erwärmung zu verhindern. Der Nullpunkt des Galvanometers muß regelmäßig geprüft werden, da er sich über längere Zeit hinweg verschiebt. Wir haben für diesen Effekt die folgende Erklärung. Das Galvanometer steht auf einer sehr großen Julius'schen Aufhängung, die bei Temperaturänderungen im Meßraum kleine Torsionen ausführen kann. Wegen des langen Lichtweges bewirkt eine Torsion von nur einigen Bogenminuten eine Lichtzeigerverschiebung von einigen mm. Diese Nullpunktverschiebung kann durch eine leicht verstellbare, transparente Skala ausgeglichen werden, sie betrug meist nur 10-20 mm über mehrere Stunden.

Die schwache Lichtstärke an der Photozelle, bedingt durch den großen Lichtweg und die schwache Beleuchtung des Galvanometerspiegels, erfordert einen besonders empfindlichen Regler.

Bei Verwendung eines hochempfindlichen Relais (Differenz zwischen Ab- und Anziehstrom beträgt nur einige 0,01 mA) kann die gleiche Schaltung wie bei dem Ofenregler verwendet werden (s. Abb. 6).

Die Modulationsperiode t_0 muß wegen der geringen Totzeit z_t des Thermostaten wesentlich kürzer gehalten werden. Die Differenz zwischen großer und kleiner Heizleistung konnte klein gewählt werden, weil keine großen Störungen auszuregulieren waren und der mittlere Leistungsbedarf sich wenig änderte.

Die mittlere Heizleistung L wird von Hand ein- bzw. nachgestellt. Wir haben schon im letzten Abschnitt die Schwierigkeiten einer integralen Feinregelung beschrieben. Nach unserer Erfahrung bedingt die inte-

grale Nachsteuerung mit der Hand keine wesentliche Mehrbelastung des Beobachters. Auch durch größeren technischen Aufwand wird sich kaum eine genauere integrale Feinregelung erzielen lassen. Ein geübter Beobachter stellt eine Verschiebung des Reglers von nur $1-2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ fest und wird ihn durch eine richtig dosierte Verstellung des Heiztrafos in kurzer Zeit wieder in die Nullage bringen.

Im übrigen ist die Verstellung des Heiztrafos nur selten notwendig. Die mittlere Heizleistung L des Thermostaten bleibt nämlich über den ganzen Meßbereich ungefähr konstant. Dies ist durch zwei gegenläufige Effekte bedingt. Die zunehmende Temperatur fordert zunächst eine höhere mittlere Heizleistung L . Dagegen nimmt die Wärmekapazität des Kalorimeters mit der Temperatur zu und die Aufheizgeschwindigkeit nimmt in gleichem Maße ab. Nun ist bei kleinerer Aufheizgeschwindigkeit eine kleinere Heizleistung L für die adiabatische Nachsteuerung notwendig. Beide Effekte kompensieren sich in etwa, so daß tatsächlich die mittlere Heizleistung $\bar{L}$ über ein Intervall von mehreren 100°C nur wenig geändert werden muß. Natürlich gilt diese Betrachtung über die integrale Nachsteuerung des Ofens nur bei der Messung von reinen Metallen, oder von Legierungen, die sich nicht umwandeln. Bei der Messung von Umwandlungswärmen^{5,12)} auf die in dieser Arbeit nicht eingegangen werden soll, liegen völlig andere Regerverhältnisse vor.

III. Die Prüfung der adiabatischen Bedingung

Die Enthalpieänderung des Kalorimeters (unter Kalorimeter wollen wir das System Kalorimetergefäß + Probe verstehen) setzt sich nach der Kalorimetergleichung

erster Näherung (s.S.17):

$$dH = L \cdot dz - k(T_k - T_t)dz$$

aus zwei Gliedern zusammen; der im Kalorimeter als Joule'sche Wärme entwickelten Wärmemenge Ldz und der zwischen Kalorimeter und Thermostat ausgetauschten Wärmemenge $-k(T_k - T_t)dz$. Dabei sind T_k und T_t als mittlere Temperaturen des Thermostaten und des Kalorimeters definiert. Genauer müssen wir schreiben:

$-k \oint \text{grad } T_k df = 0$. Dieses Integral nennen wir ΔT und verstehen darunter die über das ganze Kalorimeter integrierten Temperaturgradienten zwischen der Kalorimeteroberfläche und dem Thermostaten als nächster Umgebung.

Die adiabatische Bedingung verlangt, daß der Ausdruck $k \Delta T$ verschwindet, d.h. daß der integrale Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Thermostat weitgehend unterdrückt wird.

Bei unkritischer Behandlung wird sich dieser Fall nie einstellen. Das Kalorimeter wird in zunächst unkontrollierbarer Weise den Wärmestrom $-k \Delta T$ abgeben bzw. aufnehmen. Dabei sind beide Faktoren k und ΔT zunächst unbestimmt.

Die Größe k , die Wärmeaustauschkonstante, hängt von der Temperatur, den geometrischen Verhältnissen zwischen Kalorimeter und Thermostat und außerdem von verschiedenen Materialkonstanten ab. Sie kann ohne große Schwierigkeiten, allerdings auch nicht mit allzugroßer Genauigkeit von ± 1 % gemessen werden (s.S.57).

T gibt die mittlere Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostat an. Aus der Anordnung der Differentialthermoelemente (s.Abb.4) geht hervor, daß wir die Temperaturdifferenz ΔT nur in der mittleren Sphäre des Kalorimeters messen und regeln können. Da-

mit ergibt sich die später noch zu erörternde Frage, inwiefern ΔT^* für die gesamte räumliche Anordnung bei verschiedenen Temperaturen als repräsentativ für ΔT angesehen werden kann. (ΔT^* sei die mit dem Differential gemessene Temperaturdifferenz) Außerdem müssen wir noch berücksichtigen, daß wir im Prinzip keine Temperaturdifferenz ΔT^* , sondern nur eine Spannungsdifferenz Δf mit unserem Differentialthermoelement (D.T.E.) messen und wir eine Identität dieser beiden Größen nicht unbedingt voraussetzen können.

Für kleine Abweichungen Δf und ΔT werden wir mit einem linearen Ansatz auskommen, der diese beiden Größen verknüpft.

$$\Delta f = x(T) + c(T) \Delta T(T)$$

$c(T)$ gibt die Temperaturabhängigkeit eines Pt/Pt-Rh-Elementes an, wie sie in der Eichkurve festgelegt ist (s.S.65). $x(T)$ ist die sog. Nullpunktsspannung des D.T.E. ($\Delta f = x(T)$ für $\Delta T = 0$). Sie ist durch Inhomogenitäten des D.T.E. (z.B. Knickstellen, Art der Schweißstellen), vor allem aber durch die Abweichungen der mittleren Temperaturdifferenz ΔT von der in der Kalorimetermitte gemessenen ΔT^* bedingt.

Beim adiabatischen Arbeiten kommt es demnach vor allem auf die Kenntnis und Beherrschung von Gradienten im Kalorimeter und die genaue Bestimmung der Nullpunktsspannung $x(T)$ an.

1. Gradienten im Kalorimeter

Es soll der Einfluß der räumlichen Anordnung der Heizwendeln auf die Ausbildung von Gradienten im Kalorimeter diskutiert werden.

1a) Radiale Gradienten

Die prinzipielle Unvermeidbarkeit von radialen Gra-

dienten innerhalb des Kalorimeters ist leicht einzusehen. Die Joule'sche Wärme Ldz wird ja nicht gleichmäßig im Kalorimeter, sondern nur in dem relativ sehr kleinen Raum, den die Heizwendel einnimmt, entwickelt. In der unmittelbaren Nähe der Heizwendeln ändert sich der Gradient am stärksten, er wird dort also auch am undefiniertesten sein (s. Abb. 11).

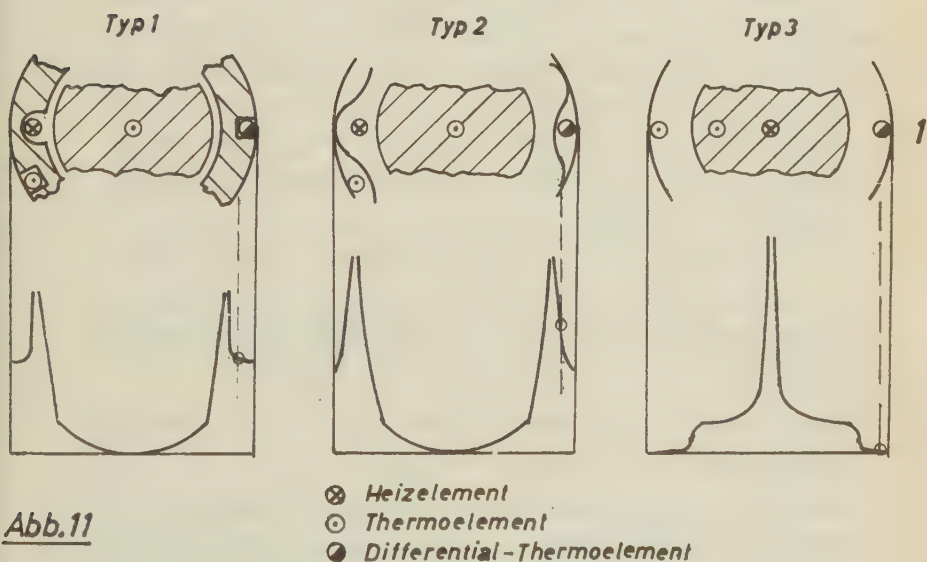


Abb. 11

Abb. 11: Radiale Temperaturverteilung bei verschiedenen Kalorimetertypen

Für die adiabatische Regelung ist es am günstigsten, wenn sich die Regelthermoelemente in einem Bereich möglichst geringer Gradientenänderung befinden, weil

jede undefinierte Überhitzung der Regelthermoelemente eine nichtadiabatische Regelung des Wärme-flusses zwischen Kalorimeter und Thermostat bewirkt. Bei Überhitzung des D.T.E. erscheint das Kalorimeter heißer als es wirklich ist, der Wärmestrom vom Thermostaten wird positiv geregelt ($+k \Delta T$), da er aber rechnerisch nicht berücksichtigt werden kann, wird ΔH und damit C_p zu niedrig gemessen.

Scheint die Verwendung einer Außenheizung, die einige praktische Vorteile verspricht (z.B. leichterer Einbau der Probe, Wicklung eines größeren Widerstandes) bei einem massiven Kalorimeter (Typ 1) noch einigermaßen mit der adiabatischen Bedingung verträglich, so ist sie bei einem Silbermantelkalorimeter (Typ 2) nicht mehr anwendbar.

Bei Verwendung eines Silbermantelkalorimeters mit Innenheizung (Typ 3) ist der Gradient in der Nähe der Regelthermoelemente nur noch sehr klein und klar definiert.

Diese Anordnung erscheint daher allein von diesem Gesichtspunkt aus als die günstigste.

Abb.12 zeigt die Temperaturabhängigkeit der radialen Gradienten im Kalorimeter für die verschiedenen Typen. Aus späteren Überlegungen (s.S.48) geht hervor, daß es günstig ist, wenn diese Temperaturabhängigkeit klein ist. Dies ist nur bei Typ 3 der Fall, während bei Typ 1 und Typ 2 der Gradient um die Hälfte abnimmt, ein Zeichen dafür, daß bei diesen Typen erst bei höheren Temperaturen der Wärmeübergang von der Außenheizung auf die Probe besser wird, während bei Innenheizung dieser Wärmeübergang schon bei tiefen Temperaturen ausgezeichnet ist.

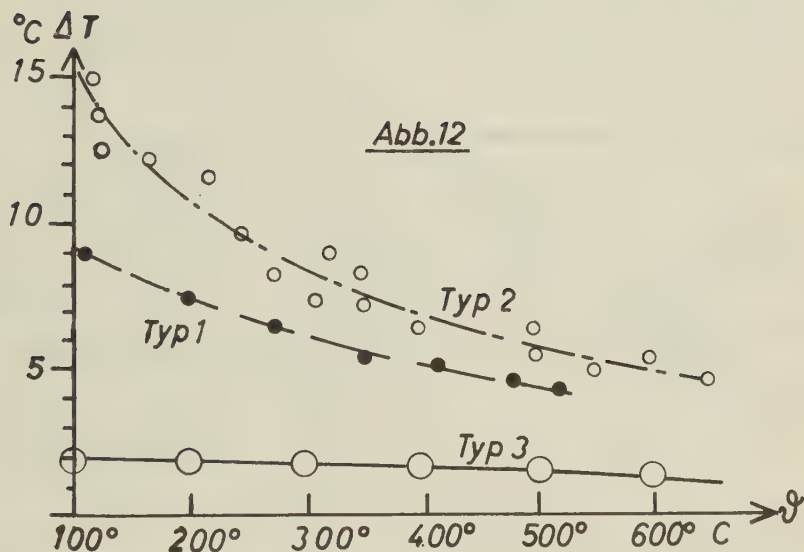


Abb.12: Änderung der radialen Gradienten
(Temperaturdifferenz Mantel - Probe)
mit der Temperatur

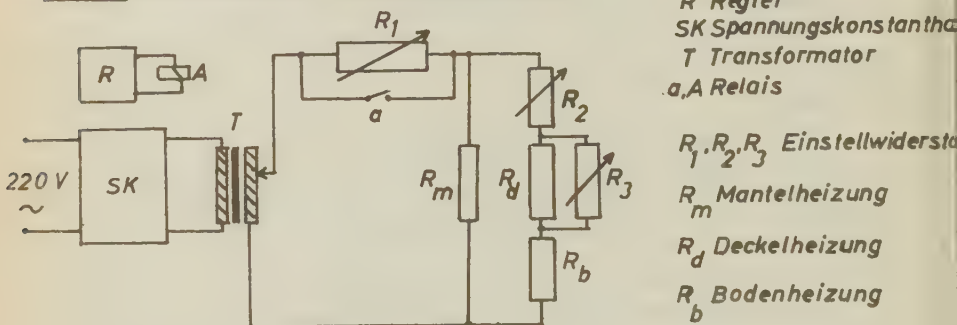
Bei Typ 2 sehen wir außerdem eine sehr starke Streuung der Gradientenwerte. Sie beweist ebenfalls die schlechte Reproduzierbarkeit der Überhitzung des Kalorimetermantels.

1b) Vertikale Gradienten

Wie wir gesehen haben, sind die radialen Gradienten prinzipiell bedingt. Dagegen sollten die vertikalen Gradienten theoretisch zum Verschwinden gebracht werden können. Durch geeignete Widerstände (s.Abb.13) kann

die Heizleistung der Deckel- und Bodenheizung im Thermostat in weiten Grenzen eingestellt werden und dadurch der vertikale Gradient im Kalorimeter beeinflusst werden.

Abb.13: Einstellung der Thermostatenheizung



Statische Gradienten: Es empfiehlt sich die vertikale Temperaturverteilung zunächst bei konstant geregelter Thermostatentemperatur zu betrachten. Im Kalorimeter und den angrenzenden Gebieten des Thermostaten wird sich ein statisches Temperaturgefälle einstellen, das durch sinngemäße Verstellung von Deckel- und Bodenheizung leicht in den Grenzen von $0,01^{\circ}\text{C}$ gehalten werden kann. Und zwar ist dies bei allen Kalorimetertypen möglich, da bei statischen Messungen die Kalorimeterheizung nicht eingeschaltet, und daher eine Überhitzung des Kalorimetermantels ausgeschlossen wird. Die Messung des Gradienten geschieht durch Verschiebung des Thermoelementes längs des ganzen Kalorimetermantels oder längs der Mitte der Probe.

Dynamische Gradienten: Die dynamischen Gradienten geben die vertikale Temperaturverteilung im Kalorimeter beim adiabatischen Aufheizen wieder.

Dieser Gradient kann natürlich nicht mit einem einzelnen Thermoelement gemessen werden, da sich die Kalorimetertemperatur nicht nur als Funktion des Ortes sondern auch als Funktion der Zeit ändert. Man kann jedoch wie bei der Messung von radialen Gradienten das Thermoelement in der Mitte der Probe gegen das Thermoelement im Kalorimetermantel schalten. Wählt man die Mittelstellung beider Thermoelemente (radialer Gradient) als Bezugspunkt, so kann man den vertikalen Gradienten durch Verschiebung eines der beiden Thermoelemente in vertikaler Richtung messen. Man läßt z.B. das eine Thermoelement in der Mitte der Probe und beobachtet die Änderung des radialen Gradienten bei der Verschiebung des anderen Thermoelementes längs des Kalorimetermantels. Diese Änderung definieren wir als vertikalen dynamischen Gradienten.

Bei Typ 1 unterließen wir damals die Untersuchung des dynamischen Gradienten, weil wir annahmen, daß er ähnlich wie der statische sein würde. Nach unserer heutigen Erkenntnis sollte er aber auch bei massiven Metallblockkalorimetern stets untersucht werden, weil er wichtige Rückschlüsse auf die Güte der adiabatischen Regelung zuläßt. Großen Wert sollte vor allem immer auf die Reproduzierbarkeit des dynamischen Gradienten bei verschiedenen Aufheizversuchen gelegt werden.

Für das Silbermantelkalorimeter mit Außenheizung (Typ 2) zeigte die Untersuchung, daß der dynamische vertikale Gradient auch bei sorgfältiger Abstimmung der Thermostatendeckel- und -bodenheizung nicht annähernd zum Verschwinden gebracht werden kann. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $1-2^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ (Heizleistung $L = 2-4$ Watt) traten noch vertikale Gradienten in der Größenordnung von $5-8^{\circ}\text{C}$ auf, die überdies noch

sehr schlecht reproduzierbar waren. Durch Vergleich mit späteren Enthalpiemessungen für das gleiche Kalorimeter (nur mit anderer Anordnung der Kalorimeterheizung) stellten wir fest, daß aus dem durch Überhitzung am Silberblech resultierenden Gradienten eine Unsicherheit in der Reproduzierbarkeit von 2-3 % und ein Absolutfehler der Enthalpiewerte bis zu 10 % folgen kann. Eine einfache Überschlagsrechnung für den Wärmestrom aus dem bekannten $k(T)$ und der gemessenen Überhitzung ergibt die gleiche Größenordnung für den Fehler. Es ist plausibel, daß die Überhitzung an einem dünnen Silberblech nicht unbedingt reproduzierbar zu sein braucht, wenn diese Tatsache auch nicht in diesem Umfange von uns erwartet wurde.

Ganz anders liegen die Verhältnisse bei Kalorimeter Typ 3. Wie schon erwähnt, fällt hier die Überhitzung des Kalorimetermantels und der D.T.E. weg, da diese einen größtmöglichen Abstand von der Heizwendel haben.

Da der vertikale dynamische Gradient temperaturabhängig ist, kann er durch eine einmalige Einstellung der Thermostatenheizung nicht für alle Temperaturen zum Verschwinden gebracht werden. Es wäre nun prinzipiell möglich, diese Temperaturabhängigkeit durch eine komplizierte Nachstellvorrichtung für Deckel- und Bodenheizung zu berücksichtigen. Mit Hilfe eines Programmreglers könnte das sogar automatisch geschehen. Nach unserer Meinung lohnt sich dieser technische Mehraufwand nicht, eine spätere Betrachtung (s.S.76) zeigt nämlich, daß es nur auf die Reproduzierbarkeit des vertikalen Gradienten in allen Temperaturbereichen ankommt. Nicht zu große Gradienten fallen bei der Eichung des Kalorimeterwasserwertes heraus.

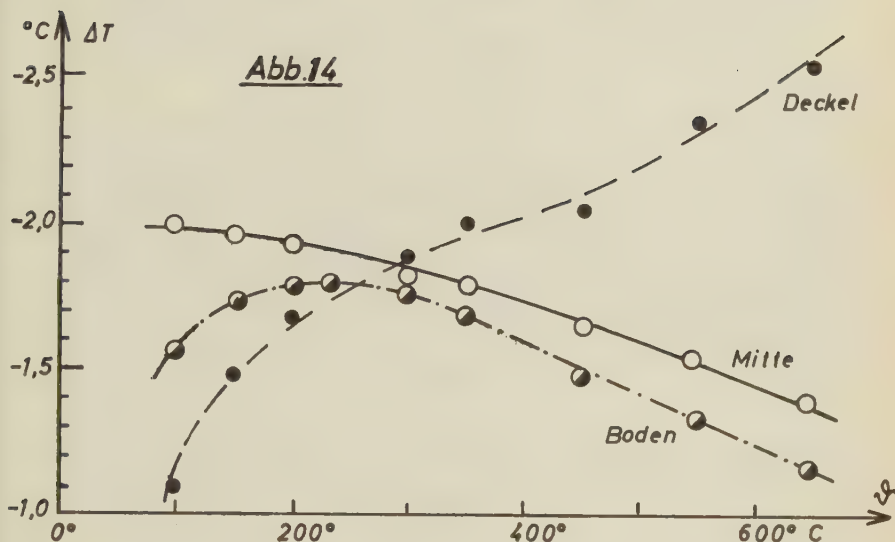


Abb.14: Vertikale Temperaturverteilung
für Kalorimeter Typ 3

Wir stellten die Deckel- und Bodenheizung zweckmäßigerweise so ein, daß der vertikale Gradient bei etwa 300°C verschwand. In den übrigen Temperaturbereichen wurde er dann nicht größer als 1°C (bei $L = 4$ Watt). Aus Abb.14 geht außerdem hervor, daß der Boden gegenüber der Mitte des Kalorimeters meist zu warm, der Deckel dagegen zu kalt war. Im Mittel wird sich der Wärmeverlust aus der Deckelfläche und der Wärmegewinn aus der Bodenfläche für das ganze Kalorimeter kompensieren. Diese Annahme wurde durch weitere, voneinander unabhängige Verfahren (s.S.42) geprüft und bestätigt.

2. Die Bestimmung der Nullpunktsspannung $x(T)$

Um in allen Temperaturbereichen adiabatisch zu arbeiten, muß die Nullpunktsspannung $x(T)$, die wir auf S.29 definiert haben, in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

Das geschieht am einfachsten nach der folgenden Methode. Wir regeln eine konstante Spannungsdifferenz Δf des D.T.E. zwischen Kalorimeter und Thermostat. Dabei schalten wir die Kalorimeterheizung aus ($I=0$). Nach der Kalorimetergleichung gilt dann für die Enthalpieänderung des Kalorimeters:

$$dH = -k\Delta T dz \quad (1)$$

$$\text{und mit dem Ansatz } \Delta f = x(T) + c(T) \Delta T \quad (2)$$

$$dH = -\frac{k}{c}(\Delta f - x)dz = -k'(\Delta f - x)dz \quad (3)$$

Wenn wir annehmen, daß der Wärmestrom $-k\Delta T$ in erster Näherung eine lineare Änderung der Kalorimetertemperatur T_k bewirkt (dies gilt immer für kleine Temperaturänderungen dT_k), können wir die obige Gleichung durch die Temperaturänderung des Kalorimeters dividieren und wir erhalten:

$$\frac{dH}{dT_k} = -k'(\Delta f - x) \frac{dz}{dT_k} \quad (4)$$

Dabei ist dH/dT_k die Wärmekapazität $C_k(T_k)$ des Kalorimeters für die Versuchstemperatur, während $dT_k/dz = v_2$ die Temperaturänderung des Kalorimeters in $^{\circ}\text{C}/\text{Min}$ in dem betreffenden Temperaturintervall wiedergibt. Es gilt dann die Gleichung:

$$C_k(T) = \frac{\Delta f - x(T)}{v_2} (-k') = k' \frac{x(T) - \Delta f}{v_2} \quad (5)$$

in der jedem vorgegebenen Δf ein gemessenes v_2 entspricht.

Andererseits kann C_k für das gleiche Temperaturintervall nach:

$$C_k = \frac{dH}{dT_k} = \frac{Ldz}{dT_k} = L/v_1 \quad (6)$$

bestimmt werden. Hier entspricht jeder vorgegebenen Kalorimeterheizleistung L eine daraus resultierende meßbare Temperaturänderung des Kalorimeters in $^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß die Leistung L unkritisch in die obige Gleichung eingesetzt wurde (eigentlich müßte $L - k\Delta T$ eingesetzt werden). Da wir aber $x(T)$ nur ungefähr kennen müssen (s.S.39) ist diese Vereinfachung erlaubt.

Aus den beiden Gleichungen für C_k folgt für $x(T)$:

$$x(T) = + \frac{v_2}{v_1} \cdot \frac{L}{k'} + \Delta f \quad (7)$$

In dieser Gleichung sind alle Größen der Messung direkt zugänglich. Zur Auswertung dieser Gleichung gibt man am besten $\Delta f = 0$ vor. Für jede Temperatur können wir dann ein $x(T)$ mit den gemessenen Werten v_2 , v_1 , L und k' berechnen. Die Gleichung (7) wurde dann mit verschiedenen Δf geprüft und bestätigt.

Insbesondere muß für $\Delta f = x(T)$ $v_2 = 0$ folgen. D.h. die Kalorimetertemperatur und damit der Wärmeinhalt darf sich mit der Zeit nicht ändern, dies entspricht genau der adiabatischen Bedingung $dH = 0$ für $L = 0$. Durch die gute Übereinstimmung unseres Ansatzes mit dem Experiment ist gezeigt, daß der Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung wie erwartet nach dem Newton'schen Gesetz geschieht.

Bei der Messung von C_p ergeben sich zwei Möglichkeiten für die Verwendung der $x(T)$ -Werte.

Man kann $\Delta f = 0$ regeln und muß dann die Leistung L in allen Temperaturbereichen mit $x(T) \cdot k'(T)$ korrigieren. Diesen Weg wählten die amerikanischen Autoren STANSBURY und ELROY ¹³⁾.

Um die Auswertung zu erleichtern wählten wir die andere Möglichkeit. Wir gaben am Thermostatenregler die der jeweiligen Kalorimetertemperatur entsprechende Nullpunktsspannung $\Delta f = x(T)$ vor und brauchten die Leistung L außer für kleine Regelabweichungen nicht mehr zu korrigieren.

Eine Betrachtung der Größenordnung von $x(T) \cdot k'(T)$ zeigt, daß es genügt, wenn $x(T)$ in ganzzahligen μV geändert wird. Bei einer Temperatur von $400^\circ C$ hat die Konstante k' den Wert von $k' = 4,0 \cdot 10^{-3}$ Watt/ μV . Nehmen wir bei der ganzzahligen Verstellung von $x(T)$ in μV ein maximales $\Delta x(T)$ von $0,5 \mu V$ an, so bekommen wir ein maximales ΔL von $0,002$ Watt. Bei einer üblichen Heizleistung von $L = 4$ Watt entspricht dem ein Relativfehler von nur $0,05\%$ maximal. Bei der Messung von Gesamtenthalpien fällt dieser Fehler ganz heraus, wenn die $x(T)$ -Werte so verstellt werden, daß sich die $\Delta x(T)$ über einen größeren Temperaturbereich ausgleichen.

Abb.15 zeigt die $x(T)$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur:

Die $x(T)$ bzw. die v_2 -Kurve läßt einige Rückschlüsse auf die Art der Kalorimeterkonstruktion zu. Da die meisten Autoren auf diese genauen Untersuchungen der adiabatischen Bedingung verzichten, können wir nur eine Arbeit der amerikanischen Autoren STANSBURY und

ELROY ¹³⁾ zum Vergleich heranziehen.

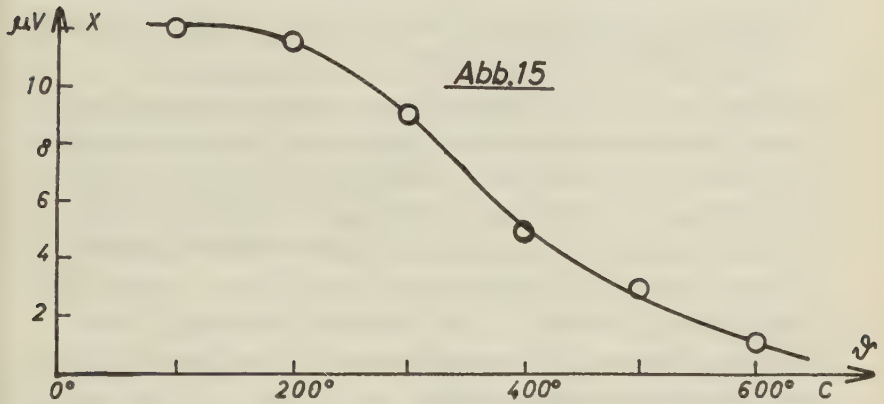


Abb.15: Adiabatische Nullpunktsspannung $x(\psi)$

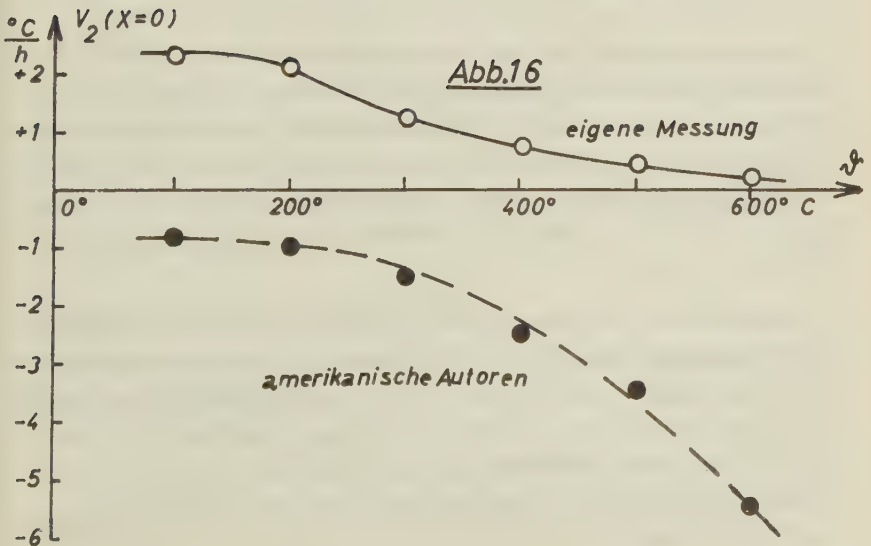


Abb. 16 zeigt ihre $v_2(T)$ -Werte neben unseren. Der verschiedene Verlauf und das verschiedene Vorzeichen von v_2 läßt sich durch die andersartige Konstruktion der beiden Apparaturen erklären.

Bei uns sind die größten Abweichungen in den niedrigeren Temperaturbereichen. Da unser Kalorimeter mit Luft oder mit Schutzgas gefüllt ist, ist der Einfluß der Wärmekonvektion bei niedrigen Temperaturen im Vergleich zum Wärmeaustausch durch Strahlung noch relativ groß. Mit zunehmender Temperatur werden die Abweichungen kleiner, da der Wärmeaustausch durch Strahlung durch die verschiedenen Strahlungsbleche gut verhindert werden kann.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den amerikanischen Autoren. Bei niedrigen Temperaturen sind ihre Abweichungen vom adiabatischen Verhalten gering. Sie arbeiten im Vakuum und unterdrücken dadurch den Wärmeaustausch durch Konvektion. Bei höheren Temperaturen beeinflußt die Zunahme der Strahlung die Abweichungen von der Adiabase sehr ungünstig. Die Autoren verzichten auf die Verwendung von Strahlungsblechen und versuchen den Wärmeaustausch in vertikaler Richtung durch gesondert geregelte Zusatzheizungen zu verhindern. Dieses Verfahren lohnt offensichtlich den großen technischen Aufwand im Vergleich zu der einfachen Verwendung von Strahlungsblechen nicht.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß aus der Bestimmung der v_2 -Werte nicht nur die adiabatischen Korrekturen $x(T)$ gewonnen werden, ohne die genaue Messungen von C_p unmöglich sind, sondern daß auch aus dem Verlauf der $v_2(T)$ -Werte wertvolle Erkenntnisse für die Art und die Güte der Kalorimeterkonstruktion gewonnen werden können.

3. Die Abhängigkeit der Enthalpie von der Aufheizgeschwindigkeit

Ein wichtiges Kriterium für adiabatisches Arbeiten ist die Unabhängigkeit der Enthalpiewerte von der Aufheizgeschwindigkeit des Kalorimeters. Wir wollen dieses Kriterium an verschiedenen Fällen diskutieren.

a) Der adiabatische Fall:

Im adiabatischen Falle gilt

$$dH = C_p \cdot dT_k = Ldz$$

Integrieren wir über ein Temperaturintervall ΔT_k und wählen dabei verschiedene Heizleistungen L_n , so erhalten wir bei der Heizdauer Z_n :

$$\Delta H_n = C_p \Delta T_k = L_n \cdot z_n$$

C_p die Wärmekapazität des Kalorimeters folgt dann zu:

$$C_{p1} = C_{pn} = C_p = \frac{L_n z_n}{\Delta T_k} = L_n / v_n = L_1 / v_1 = L_2 / v_2 = \dots$$

wobei die v_n die den Heizleistungen L_n entsprechenden Aufheizgeschwindigkeiten sind. Wegen der strengen Proportionalität von Heizleistung L_n und Aufheizgeschwindigkeit v_n ist die Wärmekapazität bzw. die Enthalpieänderung des Kalorimeters gegen die Aufheizgeschwindigkeit invariant.

b) Der nichtadiabatische Fall:

Für den nichtadiabatischen Fall gilt die allgemeine Kalorimetergleichung:

$$Ldz = C_p \cdot dT_k + k \Delta T dz$$

Integrieren wir wieder und nehmen dabei an, daß k

und ΔT konstant sind, so folgt für zwei verschiedene Heizleistungen L_1 und L_2 :

$$C_{p1} = \frac{L_1 z_1 - k \Delta T z_1}{\Delta T_k} = C_{p2} = \frac{L_2 z_2 - k \Delta T z_2}{\Delta T_k}$$

Wenn aber ΔT als unbekannter Fehler mit der falschen Annahme $\Delta T = 0$ eingeführt wird, dann gilt für die gemessenen C'_{p1} -Werte:

$$C'_{p1} = \frac{L_1 z_1}{\Delta T_k} = C_{p1} + \frac{k \Delta T z_1}{\Delta T_k} \quad \text{d.h. } C'_{p1} \neq C'_{p2}$$

$$C'_{p2} = \frac{L_2 z_2}{\Delta T_k} = C_{p2} + \frac{k \Delta T z_2}{\Delta T_k} \quad \text{oder } L_1/v_1 \neq L_2/v_2$$

Hier gilt die Invarianz der C_p -Werte gegen die Aufheizgeschwindigkeit nicht mehr und der Fehler der Abweichung vom adiabatischen Verhalten ist von der Aufheizgeschwindigkeit abhängig.

$$\Delta C_{pn} = C'_{pn} - C_p = \frac{k \Delta T}{v_n}$$

Umgekehrt könnte aus dieser Abweichung bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten die adiabatische Abweichung $k \Delta T$ berechnet werden. Doch erscheint dieses Verfahren als problematisch, weil ja eine Annahme über die Konstanz der Größe $k \Delta T$ gemacht wurde. Wenn die Größe ΔT ebenfalls von der Aufheizgeschwindigkeit abhängt, so ist höchstens eine grobe Abschätzung, aber keine genaue Bestimmung der adiabatischen Abweichung mehr möglich.

c) Der scheinbar adiabatische Fall:

Nach Fall a) sollte man annehmen, daß für

$$C'_{p1} = C'_{p2} = C'_{pn} \quad \text{auch} \quad \Delta T = 0 \quad \text{gölte sollte.}$$

Wenn aber ΔT nicht mehr als konstant angenommen wird, sondern als eine Funktion der Heizleistung L (etwa durch eine von der Heizleistung L abhängende Überhitzung des Kalorimetermantels bedingt), dann kann durch-

$$k \Delta T_1(L_1)z_1 = k \Delta T_2(L_2)z_2 = k \Delta T_n(L_n)z_n$$

sein, also $C'_{p1} = C'_{p2} = C'_{pn} \neq C_p$ nicht etwa, weil $\Delta T = 0$, sondern weil die Beziehung

$$T(L_n) \sim L_n \sim 1/z_n \sim v_n$$

gilt, d.h. weil die Überhitzung der Heizleistung proportional ist.

Zusammenfassend ist zu sagen:

Das Kriterium von der Invarianz der Enthalpiewerte gegen die Aufheizgeschwindigkeit des Kalorimeters ist nur als eine notwendige, aber nicht als eine hinreichende Bedingung für die Adiabasie des Kalorimeters zu werten.

Wird eine Überhitzung der Regelthermoelemente, wie sie z.B. bei den Kalorimetern des Typ 1 und Typ 2 auftritt, durch eine andere Anordnung der Heizwendel (Typ 3) verhindert, so ist das Kriterium auch hinreichend.

Für Kalorimeter Typ 3 wurde das Kriterium für 3 verschiedene Heizleistungen L_n , die im Verhältnis 1:3 variiert wurden, geprüft. Dabei lagen die ΔH -Werte innerhalb der Meßgenauigkeit von 0,1 %. Tabelle 1

zeigt die ΔH -Werte bei verschiedenen Temperaturen für verschiedene Heizleistungen.

Tabelle 1

Enthalpiewerte ΔH für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten

ΔH für 100°C-Intervalle in Joule

ϑ (°C)	$L_k = 4 \text{ Watt}$ $v_1 = 1,74^\circ\text{C/Min}$	$L_k = 1,9 \text{ Watt}$ $v_2 = 0,83^\circ\text{C/Min}$	Differenz
150			
250	12 265,8 Joule	12 268,5 Joule	+2,7 Joule
350	12 973,3 "	12 971,8 "	-1,5 "
450	13 562,4 "	13 560,3 "	-2,1 "
550	14 130,6 "	14 134,0 "	+3,4 "
650	14 977,0 "	14 979,2 "	+2,1 "

Die Prüfung und Einhaltung der adiabatischen Bedingung muß bei einem adiabatischen Hochtemperaturkalorimeter sehr kritisch vorgenommen werden. Durch unsere Untersuchung wurde gezeigt, daß die Meßgenauigkeit entscheidend von dem richtigen adiabatischen Arbeiten abhängt. So bewirkt schon allein die Nichtberücksichtigung der Nullpunktsspannung $x(T)$ einen Fehler von 1 %. Die Fehler, die durch Überhitzung des Kalorimettermantels entstehen, sind noch größer und schwer abzuschätzen. So ist es nur durch ein Kalorimeter mit Innenheizung möglich geworden, die nötigen Voraussetzungen für eine Präzisionsmessung von C_p bei hohen Temperaturen zu schaffen.

Leider findet man nur in wenigen Arbeiten eine Angabe über die Prüfung und Einhaltung der Adiabasie. Die

meisten Autoren begnügen sich mit der Feststellung, daß adiabatisch gearbeitet wurde, ohne dies näher zu begründen. Eine zusammenfassende Diskussion über das adiabatische Verhalten eines Hochtemperaturkalorimeters hat bis jetzt gefehlt. Bei Berücksichtigung dieser Tatsachen ist es verständlich, daß man in der Literatur bis jetzt noch große Abweichungen der C_p -Werte, die von verschiedenen Autoren gemessen wurden, findet.

IV. Die Messung der wahren spezifischen Wärme

Die wahre spezifische Wärme bei konstantem Druck ist thermodynamisch durch $C_p = dH/d\vartheta$ also durch die Temperaturableitung der Enthalpiefunktion definiert. Wir können für C_p auch schreiben:

$$C_p = \lim_{\Delta\vartheta \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta\vartheta} = \frac{dH}{d\vartheta}$$

Da wir bei der Messung den Grenzübergang $\Delta\vartheta \rightarrow 0$ nicht vollziehen können (dies wäre nur bei der Verwendung einer stetigen Registriereinrichtung möglich, die aber nicht die gleiche Genauigkeit in der C_p -Bestimmung gestattet), müssen wir den Differentialquotienten durch einen Differenzenquotienten ersetzen.

$$C_p = \frac{dH}{d\vartheta} = \frac{\Delta H}{\Delta\vartheta} = \frac{H_1 - H_2}{\vartheta_1 - \vartheta_2}$$

Dabei müssen die Temperaturintervalle so klein gewählt werden, daß sich die Enthalpiedifferenzen $\Delta H = H_1 - H_2$ nur wenig und stetig ändern.

Bei der Messung der spezifischen Wärme von reinen Metallen sind Temperaturintervalle von $\Delta\vartheta = 10^\circ\text{C}$ ausreichend.

Bei der Messung der spezifischen Wärme von Legierungen genügen im allgemeinen Intervalle von $\Delta t = 5^{\circ}\text{C}$.

Durch eine nicht mehr sinnvolle Verkleinerung des Temperaturintervalls nehmen die Streuungen der Enthalpiedifferenzen zu. Außerdem nimmt der Aufwand an Rechenarbeit (Ausgleichung der Streuungen, Zunahme der Meßwerte) einen größeren Umfang an als der eigentlichen Meßgenauigkeit entspricht.

Wir können zunächst nur die Enthalpiedifferenzen des Systems Probe, + Kalorimeter bestimmen. Daher müssen wir bei der Bestimmung der Enthalpie der Probe die Enthalpie des leeren Kalorimeters in Abzug bringen. Die wahre spezifische Wärme berechnet sich dann zu:

$$C_p = \frac{H(\vartheta) - W(\vartheta)}{n \Delta \vartheta} \quad (1)$$

$H(\vartheta)$ Enthalpiefunktion des Kalorimeters + Probe
 $W(\vartheta)$ Enthalpiefunktion des leeren Kalorimeters (Wasserwert d. Kalorimeters)
 n Molzahl der Probe
 $\Delta \vartheta$ Größe des Temperaturintervalls
 ϑ Bezugstemperatur für C_p

Aus dieser Formel sehen wir, daß es von Vorteil ist, den Wasserwert $W(\vartheta)$ des Kalorimeters möglichst gering zu halten. Haben nämlich $H(\vartheta)$ und $W(\vartheta)$ die gleiche Größenordnung, dann folgt die spezifische Wärme als die Differenz zweier großer Zahlen und die Meßfehler von $H(\vartheta)$ und $W(\vartheta)$ pflanzen sich dementsprechend ungünstig fort.

Bei Typ 1 betrug $W(\vartheta)$ etwa 60 % von $H(\vartheta)$, während es bei Typ 3 nur 10 % waren.

Doch nicht nur aus diesem Grunde ist es vorteilhaft, Kalorimeter möglichst leicht zu konstruieren. Bei schweren Kalorimetern kommt nämlich noch eine weitere Komplikation dazu. Aus Abb. 12 folgt für das Kalorimeter Typ 1 eine starke Temperaturabhängigkeit des radialen Gradienten zwischen Kalorimetermantel und Probe. Und zwar nimmt der Gradient mit zunehmender Temperatur ab. Die Temperaturintervalle $\Delta\vartheta$ messen wir in der Probe. Dann ändert sich die Kalorimetertemperatur in der gleichen Zeit, in der die Probe sich um $\Delta\vartheta$ ändert, um ein kleineres Intervall $\Delta\vartheta - \varepsilon(\vartheta)$. Außerdem muß für die Enthalpieänderung des Kalorimeters eine andere Bezugstemperatur ϑ_2 als für die Enthalpieänderung der Probe ϑ_1 eingesetzt werden. Die Differenz der Bezugstemperaturen entspricht gerade dem Betrag des radialen Gradienten $\Delta\Theta(\vartheta)$.

$$\Delta\Theta(\vartheta) = \vartheta_2 - \vartheta_1$$

Die genaue Formel für die spezifische Wärme bei Verwendung eines schweren Kalorimeters lautet dann:

$$C_p = \frac{1}{n} \left[\frac{\Delta H(\vartheta_1)}{\Delta\vartheta} - \frac{\Delta W(\vartheta_1 + \Delta\Theta(\vartheta))}{\Delta\vartheta - \varepsilon(\vartheta)} \right] \quad (2)$$

Die Korrekturgröße $\varepsilon(\vartheta)$ läßt sich leicht aus der Temperaturabhängigkeit des radialen Gradienten berechnen.

Bei Kalorimeter Typ 1 beträgt der Unterschied zwischen der Auswertung nach Formel (1) und der nach Formel (2) immerhin schon 1-2 %.

Bei Kalorimeter Typ 3 ist diese zusätzliche Korrektur nicht mehr notwendig. Und zwar aus folgenden Gründen:

1. Nach Abb. 12 ist der Gradient $\Delta\Theta(\vartheta)$ nicht sehr groß.
2. Die Temperaturabhängigkeit des Gradienten ist vernachlässigbar klein, so daß $\varepsilon(\vartheta)$ verschwindet.

3. $W(\vartheta)$ beträgt nur 10 % von $H(\vartheta)$. Eine Korrektur von $W(\vartheta)$ fällt daher schon aus diesem Grunde nicht mehr ins Gewicht.
4. $W(\vartheta)$ wurde außer durch eine Direktmessung des Wasserwertes des leeren Kalorimeters nach einer indirekten Methode bestimmt (s.S.75), bei der die Fehler, die sich aus den radialen Gradienten ergeben könnten, eliminiert werden.

Nach den Formeln (1) und (2) erstreckt sich die Messung der wahren spezifischen Wärme im wesentlichen auf die Messung von Enthalpie- und Temperaturdifferenzen. Die Messung dieser Größen soll nun im einzelnen beschrieben werden.

1. Die Enthalpiemessung

Die Enthalpiedifferenz ΔH bzw. ΔW ist das Produkt aus der im Kalorimeter entwickelten Heizleistung L_k und der Zeit Δz , die das Kalorimeter für eine Temperaturerhöhung um das Temperaturintervall $\Delta \vartheta$ braucht. Als Korrekturgröße für L_k muß noch die Abweichung von der Adiabasie $k(\vartheta)\Delta T$ berücksichtigt werden.

a) Leistungsmessung

Für die Messung der Leistung L_k bieten sich verschiedene Methoden an. Bei keinen zu großen Genauigkeitsansprüchen, z.B. für informatorische Messungen, ist die Strom-Spannungsmessung mit Hilfe von 0,2-Präzisionsinstrumenten geeignet. Nach Abb.17 sind die Instrumente in Stromfehlerschaltung geschaltet. Dabei gehen Kalorimeterwiderstand R_k , Vorwiderstand R_v , und Zuleitungswiderstand R_z als Korrekturen ein. Die Leistung L_k berechnet sich zu:

$$L_k = f \cdot i \cdot U \text{ (Watt)} \quad f = \left(1 + \frac{R_z}{R_v + R_z}\right) \cdot \left(1 - \frac{R_k}{R_v + R_z + R_k}\right)$$

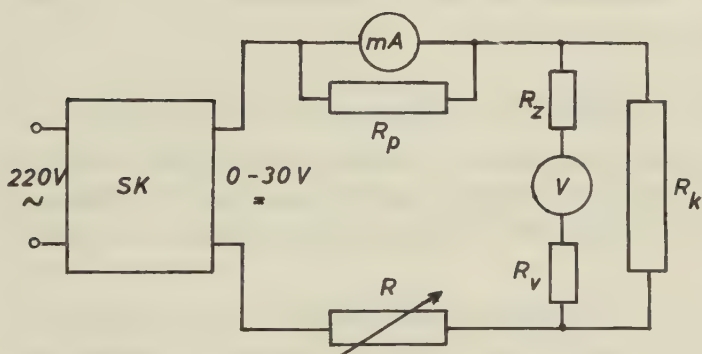


Abb.17: Leistungsmessung mit Zeigerinstrumenten

Der Strom i und die Spannung U werden dabei direkt an den Instrumenten abgelesen. Für eine richtige Leistungsmessung ist die präzise Anbringung der Potentialdrähte an der Kalorimeterheizung wichtig, da L_k nur innerhalb des Kalorimeters entwickelt werden darf. Bei einer unkorrekten Anschweißung der Potentialdrähte wird ein systematischer Fehler eingeführt, der besonders bei kleinen Heizwiderständen R_k ins Gewicht fällt. Bei der Dimensionierung der Kalorimeterheizung ist außerdem darauf zu achten, daß bei der im allgemeinen verwendeten Leistung L_k beide Meßinstrumente einen großen Ausschlag zeigen. Bei kleinen Ausschlägen ist die Ablesung ungenauer und der Fehler der Leistungsmessung wird entsprechend größer. Die Meßgenauigkeit dieser Methode kann mit 0,4 % (für 2/3 Vollausschlag) angenommen werden. Bei den Messungen

mit Kalorimeter Typ 1 war sie noch ausreichend.

Für größere Genauigkeitsansprüche genügt diese Methode nicht mehr. Bei den Messungen mit Kalorimeter Typ 3 verwandten wir daher eine wesentlich genauere Kompensationsmethode.

Leistungsmessung durch Kompensation

Im Prinzip benutzen wir wieder eine Stromfehlerschaltung. Nur wird diesmal der Strom i_k und die Spannung U_k durch Kompensation gegen ein Normalelement gemessen.

Der Strom im Heizkreis des Kalorimeters wird so eingestellt, daß an dem Normalwiderstand R_n gerade die Spannung E des Normalelementes abfällt. Der Strom im Heizkreis wird dann $i = E/R_n$.

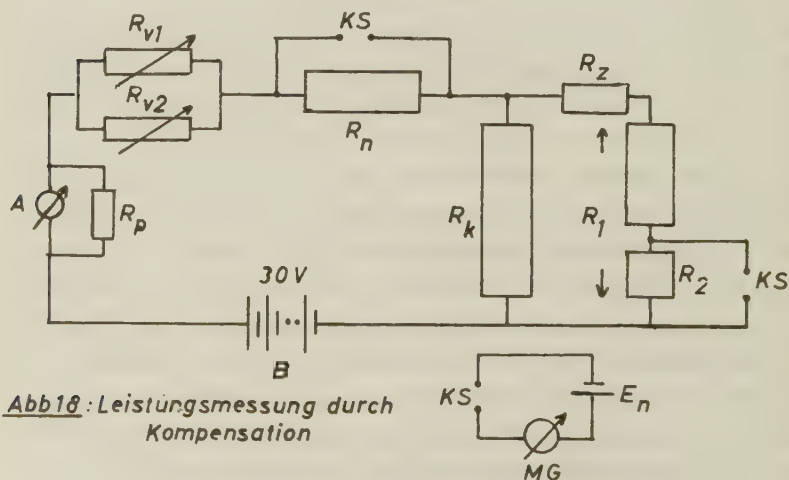


Abb 18: Leistungsmessung durch Kompensation

An der Kalorimeterheizung fällt die Spannung U_k ab. An dem zu R_k parallelen Widerstand $R_1 + R_z$ finden wir den gleichen Spannungsabfall U_k . Der Widerstand R_2 teilt diesen Spannungsabfall im Verhältnis $R_2/(R_1+R_z)$.

wird nun R_2 so gewählt, daß an ihm die Spannung des Normalelementes E abfällt, dann ist $U_k = E(R_1 - R_z)/R_2$. Der Strom i im Heizkreis muß wegen der Parallelschaltung von $R_1 + R_z$ mit dem Faktor $(R_1 + R_z) / (R_1 + R_z + R_k)$ korrigiert werden, um den Strom i_k in der Kalorimeterheizung zu erhalten.

Wir berechnen demnach L_k nach der Formel:

$$L_k = i_k \cdot U_k = E^2 \cdot \frac{(R_1 + R_z)^2}{R_2 \cdot R_n \cdot (R_1 + R_z + R_k)} \quad (1)$$

Die genaue Einstellung von i_k geschieht mit der Hilfe zweier parallel geschalteter Vorwiderstände R_v .

Als Spannungsquelle reicht ein elektronischer Spannungsstabilisator, wie er bei der anderen Methode verwendet wurde, nicht mehr aus. Die Kompensationsmethode ist nämlich so empfindlich, daß sich die im Stabilisator nicht mehr unterdrückten Netzschwankungen im Kompensationsgalvanometer noch in der Form von Schwankungen um einige Skalenteile zeigten. Dagegen haben sich Bleisammler mit hoher Ladekapazität ausgezeichnet bewährt. (Wir verwenden Bosch-Autobatterien mit 60 Ah) Sie bleiben bei geringer Stromentnahme (ca 150 mA) über mehrere Stunden spannungskonstant, vor allem ändert sich ihre Spannung nur stetig und nicht sprunghaft wie bei einem elektronischen Netzgerät. Eine Thermostatisierung der Batterien empfiehlt sich;

wegen der großen thermischen Trägheit der Batterien ist aber auch eine gute thermische Isolation durch Holzwolle oder Ähnliches ausreichend.

Für die Strom- und Spannungskompensation genügt ein einziger Kompensationskreis. Mit Hilfe eines mehrpoligen Quecksilberumschalters (KS) kann die jeweils gewünschte Spannung gegen das Normalelement kompensiert werden. Als Kompensationsgalvanometer diente ein Multiflexinstrument (Typ MGF 0 Firma Lange, Berlin, Stromempfindlichkeit $5 \cdot 10^{-8} \text{ A/mm}$).

Um das Normalelement nicht durch Stromentnahme zu belasten, wurde zur Vorkompensation ein altes Normalelement verwendet. Das neue Normalelement, das regelmäßig mit einem anderen verglichen wurde, brauchte dann nur noch für die Feinkompensation auf Null verwendet werden.

Die Temperatur des Normalelementes muß während der Messung regelmäßig abgelesen werden. Die Temperaturabhängigkeit von E geht nämlich in geringem Umfang in die Leistungsmessung ein.

Für den reinen Meßfehler von L_k kommen nur die Fehler der Kompensationskreise R_1 , R_2 und R_n in Frage. Wir verwenden nur Präzisionsstöpselwiderstände der Güteklasse SrM. Sie wurden in allen Dekaden mit Widerstandsnormalien der P.T.B. verglichen, und es wurden dabei keine wesentlichen Abweichungen festgestellt. Der reine Meßfehler für L_k wird mit den Genauigkeitsangaben der Widerstände mit $\pm 0,015 \%$ vernachlässigbar klein.

Eine größere Unsicherheit wird durch eine nicht genaue Lokalisierung der Kalorimeterheizwendel eingeführt. Die Schweißstellen der Potentialdrähte müssen

so angebracht werden, daß sie mit der Oberfläche der Probe abschliessen.

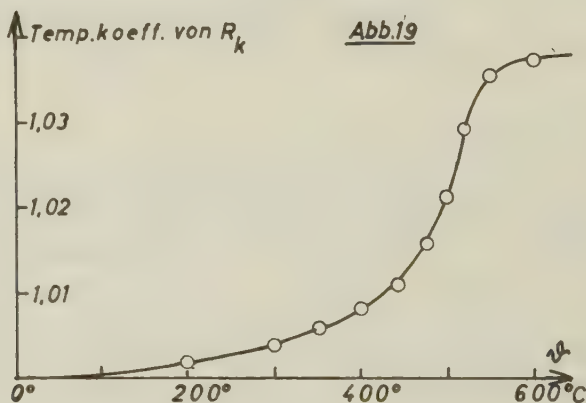
Wird die ganze Leistung L_k im Kalorimeter entwickelt, dann muß sich für H ein Minimum ergeben. Mit dieser Annahme wurde die Abhängigkeit der gemessenen Enthalpiewerte ΔH von einer vertikalen Verschiebung der Heizwendel untersucht. Bei einer Verschiebung um $\pm 1,5$ mm änderten sich die ΔH innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,1$ % nicht. Bei einer Verschiebung um ± 5 mm nahmen dagegen die ΔH -Werte schon um ± 1 % zu.

Auswertung von L_k

Der Ausdruck L_k scheint für die Auswertung einer Meßreihe sehr unzuweckmäßig zu sein. Wegen der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Heizwendel ändert sich die Kalorimeterleistung im Laufe einer Messung um einige Prozent. Zweckmäßigerweise wird der Kalorimeterheizstrom i_k während der ganzen Messung konstant gehalten. ($R_n = \text{konst.}$) Eine Widerstandsänderung von R_k drückt sich dann nur noch in einer Änderung von R_2 aus. L_k kann dann für ein bestimmtes R_n , (dem die jeweils gewünschte Heizleistung L_k und damit die Aufheizgeschwindigkeit des Kalorimeters entspricht), als Funktion von R_2 allein tabelliert werden. In der Praxis kommt man mit etwa 5 verschiedenen Tabellen für die verschiedenen $L_k(R_n)$ aus. Die Änderung der Temperatur des Normalelementes kann durch eine scheinbare Änderung von R_2 eingeführt werden. So entspricht einer Temperaturänderung des Normalelementes um 2°C eine scheinbare Widerstandsänderung von R_2 um 1 Ohm. Dabei hat R_2 die Größenordnung von 5000 Ohm.

Im allgemeinen genügt es in jedem Temperaturintervall - (am zweckmäßigsten, wenn die mittlere Intervalltemperatur erreicht ist) - einmal die Leistung nach Strom

und Spannung zu kompensieren und dabei nur den Wert von R_2 im Protokoll zu notieren. Aus Abb.19 ist ersichtlich, daß sich der spezifische Widerstand des Kantaldrahtes in dem Bereich von 450° bis 550° sehr stark mit der Temperatur ändert. In diesem Bereich mußte daher in äquidistanten Zeitabständen bei Verwendung von 10°C -Intervallen 2-3mal kompensiert werden.



Um die hohe Meßgenauigkeit der kompensationsschaltung voll auszunützen, wurde für die Kompensation des Kalorimeterstroms das folgende Verfahren angewandt:

Der widerstand der Kalorimeterheizung und damit der Heizstrom ändert sich in dem ungünstigsten Temperaturbereich um etwa $0,25\% / 10^\circ$ -Intervall. Kompensieren wir den Strom zweimal in diesem Temperaturintervall, so ergibt sich zunächst ein maximaler Fehler für die Leistung von $0,125\%$. Dieser kann noch wesentlich verringert werden, wenn auf folgende Weise kompensiert wird. Der Stromänderung von $0,125\%$ entspricht ein Ausschlag des Kompensationsgalvanometers um etwa 20 Skt. Stellen wir nun den Kalorimeterstrom so ein, daß das Galvanometer bei Beginn der Kompensa-

tionsperiode den Ausschlag -10 Skt. zeigt, dann wird es am Ende der Kompensationsperiode den Ausschlag $+10$ Skt. haben. Im Mittel wird der Kalorimeterstrom in dem ganzen Intervall auf den richtigen Wert kompensiert sein, während bei Kompensation auf 0 Skt. am Ende des Intervalls $+20$ Skt. abgelesen werden und eine mittlere Abweichung von $+10$ Skt. resultiert. Aus der Fehlerabschätzung sehen wir, daß dieses Verfahren nicht sehr genau angewandt werden muß.

Vergleichen wir die beiden Methoden für die Leistungsmessung, so ist zusammenfassend zu sagen: Die Kompensationsmethode ist bei der Messung sehr bequem, da die Kompensation wegen der hohen Empfindlichkeit der Anordnung nicht sehr exakt durchgeführt werden muß. Dagegen muß bei der Messung mit Zeigerinstrumenten mit einer Lupe abgelesen werden, wenn die volle Meßgenauigkeit ausgenützt werden soll. Die Abschätzung der Dezimalstellen bedarf der vollen Konzentration des Beobachters, ein gewisser Nachteil bei langen Meßreihen.

Bei der Kompensationsmethode läßt sich die Auswertarbeit durch Verwendung von Tabellen auf ein Minimum reduzieren.

Diese Vereinfachung ist bei Zeigerinstrumenten nicht möglich, da sich bei einer Widerstandsänderung immer Strom und Spannung ändern, so daß für jedes Temperaturintervall eine doppelte Multiplikation ausgeführt werden muß ($L = f.i.U$).

Als wesentlichster Vorteil ist natürlich die hohe Meßgenauigkeit der Kompensationsmethode zu nennen, sie ist mit $0,015\%$ um mehr als eine Größenordnung besser als die der Strom-Spannungsmethode mit $0,4\%$.

b) Messung der Wärmeaustauschkonstante

Die Leistung L muß mit der Abweichung von der Adiabasie $k \Delta T$ korrigiert werden.

Die Temperaturabweichung ΔT wird an einer transparenten Skala, die hinter der Photozelle des Reglers befestigt ist, in μV abgelesen.

Die Größe k muß in Abhängigkeit von der Temperatur in besonderen Versuchen gemessen werden. Dazu regelt man den Thermostaten auf konstante Temperatur, (es sind Ni/Cr-Ni-Thermoelemente vorgesehen, die für diesen Zweck genügen) und heizt das Kalorimeter mit einer konstanten Leistung L_k . Im Gleichgewicht wird sich eine mit dem Differenzialthermoelement meßbare Temperaturdifferenz ΔT einstellen, die durch die Leistung L_k aufrechterhalten wird. Es muß daher gelten:

$$L_k = k \cdot \Delta T \quad (\text{im Gleichgewicht})$$

Umgekehrt ist $k(\vartheta)$ durch $k(\vartheta) = L_k / \Delta T$ definiert.

$k(\vartheta)$ wurde bei verschiedenen Temperaturen mit jeweils verschiedenen Heizleistungen L_k bestimmt. Dabei waren die $k(\vartheta)$ gegen die Heizleistung L_k innerhalb von $\pm 1\%$ invariant. Diese Genauigkeit ist für eine Korrekturgröße voll ausreichend.

Abb.20 zeigt die $k(\vartheta)$. Der Wert von $k(600^\circ)$ erreicht das Doppelte von dem Wert $k(100^\circ)$.

Bemerkenswert ist, daß die k -Werte nicht von dem Inhalt des Kalorimetergefäßes abhängen. Außerdem waren sie für die verschiedenen Kalorimetertypen gleich. Das ist verständlich, wenn man berücksichtigt, daß der Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Thermostat nur von den Eigenschaften der Außenflächen des Kalorimeters und der Innenfläche des Thermostaten abhängt.

Die Außenfläche des Kalorimeters war bei allen Typen gleich groß und bestand aus einer Silberfläche.

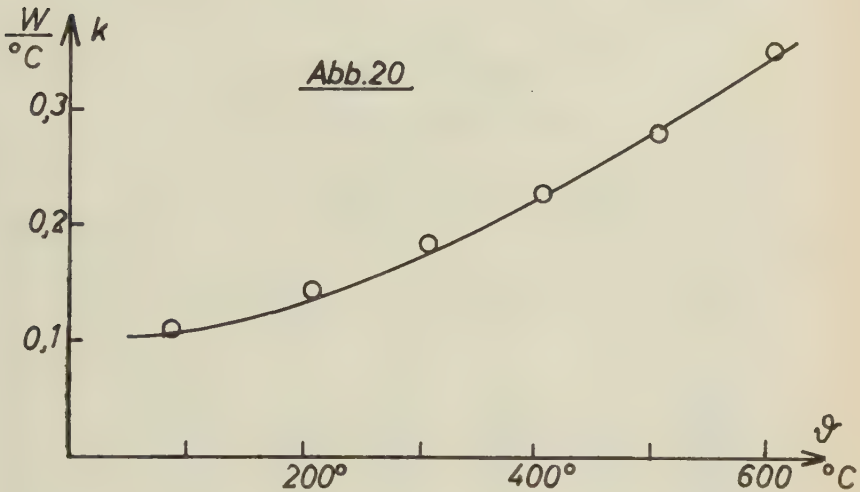


Abb.20: Wärmeaustauschkonstante k

Tabelle 2 gibt die gemessenen $k(\vartheta)$ an.

Tabelle 2 - Wärmeaustauschkonstante

ϑ	k	k	k
90	2,598	2,591	0,114
210	2,955	2,950	0,151
310	3,452	3,441	0,191
410	3,991	4,008	0,230
510	4,693	4,681	0,281
610	5,663	5,680	0,349
°C	$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-3}$	
	W/ μ V	W/ μ V	W/°C
L = 1,1 Watt		0,6 Watt	

Um die Korrektur der Kalorimeterleistung L_k mit dem Produkt $k \Delta T$ rechnerisch zu erleichtern, wurden die $k \Delta T$ für alle 50°C -Abstände und für alle Abweichungen ΔT in Skt. ($1\text{Skt.} \hat{=} 0,5 \mu\text{V}$) tabelliert. In Tabelle 3 geben wir einen Teil dieser Tabelle wieder.

Tabelle 3
Leistungskorrektur für
die Abweichungen von der
Adiabasie:
 10^{-4} Watt

ϑ	± 1	± 2	± 3	± 4	± 5	$\Delta T(\text{Skt})$
100	15	29	44	58	73	
150	16	31	47	62	78	
200	17	33	50	66	83	
250	18	35	53	71	89	
300	19	38	56	75	94	
350	20	40	60	80	100	
400	22	43	65	86	108	
450	23	47	70	93	117	
500	25	50	75	100	125	
550	27	55	82	109	137	
600	31	61	92	122	153	
$^\circ\text{C}$						

c) Die Zeitmessung

Die Zeitintervalle Δz werden mit zwei abwechselnd laufenden Stoppuhren (Marke Junghans) gemessen. Durch einen elektromagnetischen Stoppschalter wird die Uhr I abgestoppt, während die Uhr II gleichzeitig in Bewegung gesetzt wird. Dadurch ist es möglich, die Zeitintervalle Δz , die den vorgegebenen Temperaturinter-

vallen Δz zugeordnet sind, in kontinuierlicher Folge zu bestimmen.

Die Uhren wurden zunächst mit einer Normalpendeluhr verglichen. Bei einer Laufzeit von drei Stunden waren die Abweichungen bei Uhr I $-0,1$ sec, bei Uhr II $+0,2$ sec. Eine Fehlerabschätzung zeigt, daß der Fehler mit $0,003$ % vernachlässigbar klein ist.

Danach wurde nachgeprüft, ob durch häufiges Stoppen ein Zeitfehler eingeführt wird. Dazu wurden zwei abwechselnd gestoppte Uhren mit einer dritten, die ununterbrochen lief, verglichen. Bei 20 Stoppungen über 2800 sec ergab sich eine Abweichung von nur $0,1$ sec. Der Fehler ist also auch bei häufigerem Stoppen der Uhr vernachlässigbar.

Diese Fehlerbetrachtung bezog sich auf den Absolutfehler der Gesamtzeitmessung. Der Relativfehler des einzelnen Zeitintervalls kann natürlich wesentlich größer sein, weil sich hier persönliche Stoppfehler des Beobachters, Verschiebung des Galvanometernullpunkts beim Nulldurchgang und ähnliche Effekte als Streuungen der Δz -Werte auswirken. Diese Fehler mitteln sich alle heraus. Bei einem geübten Beobachter sollten sie nicht größer als $0,2$ bis $0,3$ % sein. Im allgemeinen waren die Streuungen wesentlich geringer, so daß eine Ausgleichsrechnung für die z nicht nötig war.

2. Die Temperaturmessung

Die Absoluttemperatur des Kalorimeters kann im Kalorimetermantel als ϑ_i und in der Probemitte als ϑ_a gemessen werden. Bei der Messung von ΔH benutzen wir ϑ_i , bei der Messung von ΔW das Thermoelement im Mantel ϑ_a .

Da die Probentemperatur nicht überall gleich ist, war es zweckmäßig, die Temperatur in der Probe als mittlere Probentemperatur in einem Abstand von 10 mm von der Mitte zu messen. Wegen der guten Wärmeleitfähigkeit der Metalle sind die Gradienten innerhalb der Probe zudem nur in der Größenordnung von einigen $1/10^{\circ}\text{C}$.

Bei der Messung der wahren spezifischen Wärme geht die Temperaturmessung genauigkeitsbestimmend ein. Wir unterscheiden zwischen konstanten und variablen Absolutfehlern für die Temperaturmessung.

Zeigt die Temperaturmessung einen konstanten Absolutfehler, dann wird die Temperatur der Probe in allen Temperaturbereichen um einen gewissen konstanten Betrag von z.B. 5°C falsch (zu hoch oder zu niedrig) gemessen. Hat die spezifische Wärme eine starke Temperaturabhängigkeit, so wirkt sich der konstante Absolutfehler der Temperaturmessung als systematischer Fehler der spezifischen Wärme aus. Im Hinblick auf eine Vergleichsmöglichkeit mit den Werten von anderen Autoren ist eine genaue Absolutmessung der Temperatur daher unbedingt notwendig.

Ein variabler Absolutfehler der Temperaturmessung wirkt sich in einer Verzerrung der Temperaturskala aus. Dabei verstehen wir unter der Temperaturskala die Zuordnung der gemessenen Thermokräfte zu den durch sie definierten Temperaturen. Im Gegensatz zu der systematischen Abweichung, die wir bei einem konstanten Absolutfehler erhielten, sind die Temperaturfehler nun in den verschiedenen Temperaturbereichen verschieden groß, d.h. der Temperaturfehler - ist eine Funktion der Temperatur. Dadurch wird unmittelbar ein Fehler für das Temperaturintervall $\Delta\theta$ und damit für C_p eingeführt. Wird z.B. die Temperatur

bei 100°C richtig, bei 500°C mit einem Fehler von 1 % zu $500 \pm 5^\circ\text{C}$ gemessen, dann wirkt sich das in einer Unsicherheit der $\Delta\vartheta = 10 \pm 0,125^\circ\text{C}$ aus und wir messen C_p mit einem Fehler von $\pm 1,25$ %. Die Verzerrung der Temperaturskala drückt sich in einer Verzerrung der $C_p(\vartheta)$ -Kurve aus. Für theoretische Betrachtungen ist meist der relative Verlauf der spezifischen Wärme von großer Bedeutung, daher legten wir auf eine genaue Temperaturskala den größten Wert.

Für diesen Zweck war eine genaue und vor allen reproduzierbare Eichung der Thermoelemente notwendig.

Nach unserer Erfahrung sind in dem Temperaturbereich bis 700°C dafür nur Pt/Pt-Rh-Thermoelemente geeignet. Sie haben zwar den Nachteil einer kleinen Temperaturabhängigkeit ihrer Thermokraft, dafür zeichnen sie sich durch eine große Beständigkeit und Reproduzierbarkeit aus. Wir konnten die gleichen Thermoelemente trotz häufigen Erwärmens und Abkühlens über mehrere Jahre verwenden. Regelmäßig vorgenommene Nacheichungen zeigten keine Veränderungen.

Ni/Cr-Ni-Thermoelemente, die von uns probeweise verwendet wurden, sind für eine Absoluttemperaturmessung ungeeignet. Ihre Thermokraft ist nach mehrmaligem Erwärmen und Abkühlen nicht mehr reproduzierbar, sie wurden von uns daher nur bei der relativen Messung von Temperaturdifferenzen (Differential zwischen äußerem Ofen und Thermostaten) verwendet.

Die Pt/Pt-Rh-Thermoelemente wurden vor der Eichung durch Glühen und anschließendes Kaltziehen und die Wiederholung dieses Prozesses künstlich gealtert.

Die Eichung geschah durch die Messung der Thermokräfte einiger konstanter und thermodynamisch de-

finierter Fixpunkttemperaturen. Wir verwendeten die Siedepunkttemperatur des Wassers und die Schmelzpunkttemperaturen der Metalle Sn, Zn, Sb, Ag. Die Ergebnisse der Eichung zeigt Tabelle 4.

Tabelle 4
(Eichung der Pt/Pt-Rh-Thermoelemente)

	I °C	II mV μ V	III mV	IV μ V
H ₂ O	98,723	a) 0,6326 b) 0,6330	0,6330	-0,4 0
Sn	231,84	a) 1,7087 $\pm 0,4$ b) 1,7089 $\pm 0,4$	1,7087	0 $\pm 0,2$
Zn	419,4	a) 3,4393 $\pm 0,4$ b) 3,4394 $\pm 0,3$	3,4435	-4,2 -4,1
Sb	630	a) 5,5373 $\pm 0,5$ b) 5,5370 $\pm 0,5$	5,5345	+2,8 +2,5
Ag*	960,5	a) 9,1205 $\pm 0,7$ b) 9,1211 $\pm 0,7$	Din 9,13	-9

I. Fixpunkttemperaturen

II. Für die Thermoelemente a) und b) gemessene Thermospannungen

III. Nach $f(\vartheta)$ berechnete Thermospannungen

IV. Differenz der gemessenen und berechneten Thermospannungen.

* Die Eichung am Silberpunkt diente nicht mehr zur Berechnung der $f(\vartheta)$ -Funktion, sondern nur zur Kontrolle der Thermoelemente. Wir geben daher nur die Abweichung von der Din-Tabelle an.

Die Siedepunkttemperatur des Wassers wurde auf den bei der Messung vorhandenen Atmosphärendruck umgerechnet. Die Messung des Siedepunkts geschah in der dafür sehr geeigneten Siedepunktapparatur nach Swietoslawski.

Die chemisch reinen Metalle (Firma Merck: pro analysi) wurden unter Argon als Schutzgas geschmolzen und der Schmelzpunkt mehrmals beim Schmelzen und Erstarren festgestellt. Um einen guten Wärmeübergang auf das Thermoelement zu erreichen, ist es wichtig, die Schmelze zu rühren und ausreichende Substanzmengen zu verwenden. Alle Metalle (besonders stark Sb) zeigten beim Schmelzen eine Unterkühlung, die für reine Metalle charakteristisch ist. Die Temperaturkonstanz des Schmelzpunktes der Metalle konnte etwa 10 min lang beobachtet werden.

Als Bezugspunkt für die Kaltstelle des Thermoelementes wurde eine Eis-Wassermischung, in einem Dewargefäß gerührt, gewählt. Die Temperatur dieser Mischung wurde mit einem Beckmannthermometer kontrolliert. Sie bleibt auf $1-2 \cdot 10^{-3} \text{ }^{\circ}\text{C}$ konstant.

Mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung wurde ein Polynom vierten Grades bestimmt, das die Thermokräfte der Fixpunkttemperaturen optimal annähert. Die Koeffizienten des Polynoms wurden durch die folgende Bedingung festgelegt: Die Summe der Quadrate der Abweichungen soll ein Minimum sein. Als Abweichung wurde dabei die Differenz zwischen der am Fixpunkt gemessenen Thermokraft und der aus der DIN-Tabelle für das Pt/Pt-Rh-Thermoelement interpolierten festgelegt.

Tabelle 4 zeigt die Abweichung der gerechneten Funktion von den gemessenen Thermokräften der Fixpunkttemperaturen. Wir sehen daraus, daß die Abweichungen

ausreichend. Bei 500°C ist der Temperaturfehler nur 0,02 %, bei 100°C 0,1 %.

(Die größere relative Unsicherheit der Temperaturskala von Thermoelementen bei tieferen Temperaturen, von ca 100°C führt zu starken Abweichungen der C_p -Messungen von verschiedenen Autoren gerade in diesem Temperaturbereich.)

Die Funktion für die Temperaturskala des Thermoelementes lautet:

$$f = 5,434 \vartheta + 1,12345 \cdot 10^{-2} \vartheta^2 - 1,421 \cdot 10^{-5} \vartheta^3 + 7,651 \cdot 10^{-9} \vartheta^4 \quad (\mu V)$$

gültig für $0 \leq \vartheta \leq 700^\circ C$

Diese Funktion gibt zunächst nur die Abhängigkeit der Thermokraft von der Temperatur an, während wir bei der Messung der spezifischen Wärme die Abhängigkeit der Temperatur von der Thermokraft brauchen. Für die Lösung dieses Problems gibt es zwei Möglichkeiten.

Man gibt die Temperaturintervalle als Spannungsintervalle f vor. Die spezifische Wärme muß dann für jedes Intervall f mit der Größe f' multipliziert werden, es gilt dann:

$$f' = \frac{df}{d\vartheta} = \frac{\Delta f}{\Delta \vartheta} ; \quad C_p = \frac{\Delta H}{\Delta f} \cdot f' = \frac{\Delta H}{\Delta \vartheta}$$

Diese Methode macht natürlich die Auswertung umständlicher, weil jedes Intervall zusätzlich mit einem zusätzlichen Faktor $f'(f)$ multipliziert werden muß. Außerdem erhält man während der Messung kein Bild von dem relativen Verlauf der spezifischen Wärme, da die Zeitintervalle Δz der spezifischen Wärme wegen des Faktors $f'(f)$ nicht direkt proportional sind.

Günstiger ist es, die Temperaturintervalle als in $^{\circ}\text{C}$ vorzugeben. Dazu braucht man die Umkehrfunktion von $f = f(\vartheta)$, $\vartheta = \vartheta(f)$. Da diese Funktion sehr umständlich zu berechnen ist, haben wir sie nur für die fortlaufenden Werte $50 + n \cdot 5^{\circ}\text{C}$ ($n = 1, 2, 3 \dots$) bis 700°C tabelliert. Das ermöglicht die Vorgabe von 5° und 10°C -Intervallen. Andere Temperaturen können aus der Tabelle mühelos linear interpoliert werden. (Siehe Tabelle 5)

Die Thermokraft f wurde mit einem Dieselhorst-Kompensator gemessen. Bei Verwendung eines Hilfsstroms von 1 mA kann mit der größten Dekade von 0 - 10 mV (bis 1000°C), mit der kleinsten Dekade von 0,1 V = $0,1^{\circ}\text{C}$ gemessen und eingestellt werden. Die Empfindlichkeit des Kompensationsgalvanometers war so eingestellt, daß einer Spannungsänderung um $0,1 \mu\text{V}$ gerade einen Skalenverschiebung um 1 Skt. entsprach. Die Skala war ein transparentes Millimeterpapier. Es wurde, mit umgedrehten Ziffern beschriftet, auf eine Leuchtstoffröhre geklebt. Diese Skala wird vom Galvanometer-Spiegel reflektiert und mit einem Beobachtungsfernrohr (Vergrößerung 50fach) beobachtet. Der Lichtweg war etwa 10 m lang. Als Nullmarke diente ein dünner Faden aus Uhu-Klebstoff, der im Okular des Fernrohrs ausgespannt wurde. Für eine gute Abbildung der Skala ist es wichtig, daß das Schutzglas des Galvanometer-Spiegels von Staub befreit wird.

Aus der Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers folgt bei einer Aufheizgeschwindigkeit von $1,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ eine Bewegung der Skala um 4 mm/sec. Bei einer Stoppgenauigkeit von 0,1 - 0,2 sec kann das Temperaturintervall auf $4 - 8 \cdot 10^{-3}^{\circ}\text{C}$ genau gemessen werden. Das

bedeutet für das 5°C -Intervall einen Streufehler von 0,1 - 0,2 %. Diese Überschlagsrechnung wird durch die gemessenen Δz -Streuungen gut bestätigt.

Damit die Temperatur für jedes Intervall richtig gemessen wird, ist während der Messung folgendes zu beachten:

Der Galvanometernullpunkt muß regelmäßig kontrolliert werden. Es wurden von uns Nullpunktverschiebungen von 10 - 20 mm über eine Zeitdauer von einigen Stunden beobachtet. Die Ursache liegt in der Verdrehung der Galvanometeraufhängung, (auf S.26 beschrieben) die sich bei dem langen Lichtweg besonders stark auswirkt. Es ist zweckmäßig, den Nullpunkt in jedem zweiten Temperaturintervall zu kontrollieren. Dadurch wird eine größere Nachstellung des Nullpunkts, die eine Unstetigkeit in der Δz -Folge bewirken würde, vermieden. Die Nullpunktverschiebungen des Galvanometers können nur durch die Benutzung eines thermostatisierten Raumes vermieden werden.

Ebenso wichtig ist die regelmäßige Kontrolle des Hilfsstroms im Kompensationsapparat. Im Hilfsstromkreis wird der Spannungsabfall an einem Normalwiderstand von 1083,65 Ohm gegen das Normalelement kompensiert. (Wir verwenden den gleichen Kompensationskreis wie bei der Leistungsmessung.) Ist das Galvanometer auf Null abgeglichen, dann ist der Hilfsstrom auf 1 mA eingestellt. Die letzten zwei Dekaden des Normalwiderstandes sind verstellbar, so daß die Temperaturabhängigkeit des Normalelementes berücksichtigt werden kann. Der Hilfsstrom wurde von 4 Bleiakкумуляtoren zu 2 Volt geliefert. Er konnte mit Hilfe eines Vorwiderstandes von 8000 Ohm auf $1,25 \cdot 10^{-4}$ mA eingestellt werden bei Benutzung der kleinsten Dekade des Vorwiderstandes zu 0,1 Ohm. Die Bleiakкумуляtoren wurden auf $0,1^{\circ}\text{C}$ genau thermostatisiert. Der Hilfs-

strom mußte daher nur selten nachgestellt werden (etwa 0,1 Ohm/Stunde).

Sind der Galvanometernullpunkt und der Hilfsstrom richtig eingestellt, dann kann die Temperatur auf $0,01^{\circ}\text{C}$ genau gemessen werden (relative Genauigkeit, absolute ist $0,1^{\circ}\text{C}$). Die Temperaturintervalle können dann bei 10° -Intervallen auf 0,1 % genau bestimmt werden. Wie oben schon erwähnt wirkt sich dieser Fehler nur als Streuung der Δz -Werte aus.

3. Meßprotokoll

Die Messung und Berechnung der ΔH (bzw. ΔW)-Werte soll anhand eines Meßprotokolls (Tab. 6) noch einmal zusammenfassend besprochen werden

In dem Meßprotokoll gibt an:

R_2 die Leistung L_k in Watt, wie sie aus der Tabelle 6a für ein bestimmtes R_n entnommen wird;

die Raumtemperatur, die bei der Ablesung der Leistung aus der Tabelle für R_2 gemäß der Formel:

$$R_2 = R_2^{22} \pm \frac{\Delta \vartheta_R}{2^{\circ}}; \quad \Delta \vartheta_R = \vartheta_R - 22 \quad (2^{\circ} \hat{=} 1 \text{ Ohm})$$

berücksichtigt werden muß;

z_1 die von Uhr I bei Erreichen der Temperatur (in der gleichen Zeile rechts) gestoppte Zeit;

z_2 desgleichen für Uhr II;

Δz die durch Differenz - aus den mit den Uhren I oder II auf der selben Uhr gestoppten Zeiten - gebildeten Zeitintervalle Δz ;

ΔH die durch Multiplikation von L_k mit Δz gebildeten Enthalpiedifferenzen ΔH ;

B diese Spalte dient zur Eintragung von während der Messung aufgetretenen Unregelmäßigkeiten: G.N.=Verstellung des Galvanometernullpunkt

i_h = Nachstellung des Hilfsstromes am Kompensationsapparat, F.S = Fehlstopfung;

(Es ist wichtig dies zu notieren, um später Unstetigkeiten in der Δz -Folge erklären zu können)

ΔT gibt die Abweichung des Thermostatenregler in Skalenteilen an. Aus einer Tabelle kann für jede Abweichung bei jeder Temperatur der Wärmestrom in Watt abgelesen werden, mit dem L_k vor Multiplikation mit Δz korrigiert werden muß (z.B. für +1Skt. bei 200°C 0,0017 Watt)

$x(\text{♢})$ In dieser Spalte sind die adiabatischen Einstellungen $x(\text{♣})$ notiert. Sie müssen bei den entsprechenden Temperaturen verstellt werden.

gibt die obere Grenze der Temperaturintervalle an.

Die so gemessenen ΔH (bzw. ΔW)-Werte sind für die mittlere Intervalltemperatur $\vartheta - \Delta\vartheta/2$ definiert. Für diese Temperatur gilt auch die aus diesen Enthalpiedifferenzen berechnete spezifische Wärme C_p .

Es sollen noch einige praktische Fragen besprochen werden, die bei der Messung der Enthalpiedifferenzen wichtig sind.

Durch eine elektrische Impulsgeberuhr wurde das Ende eines Intervalls einige Sekunden vorher mit einem Klingelzeichen angekündet. Da sich die Intervallzeiten im allgemeinen stetig ändern, kann die Impulsuhr leicht den zu erwartenden Δz angepaßt werden. Bei Verwendung dieser Vorwarnung konnte die Zeit zwischen zwei Abstoppungen zur Berechnung der ΔH -Werte verwendet werden, so daß am Ende der Messung die gerechnete ΔH -Folge vorlag.

Tabelle 6

Auszug aus einem Meßprotokoll:

R_2	ϑ	z_1	z_2	Δz	ΔH	B	T	x	ϑ	
5123	23°	305,1	308,3	305,1	1194,7		0	12	160	Al 113,717 g 4,22384 gAt $R_n = 4,4 \text{ Ohm}$
22				308,3	1207,5		0		170	
21		615,6		310,5	1216,4		0		180	
20			621,3	313,0	1226,4		0		190	
19		931,3		315,7	1237,2		0		200	
18			939,0	317,7	1245,2		0		210	
17		1250,4		319,1	1249,9		0		220	
16			1260,0	321,0	1258,6		-2		230	
14		1573,6		323,2	1267,7		0	11	240	
12			1583,9	323,9	1271,0	GN	0		250	
11		1899,8		326,9	1280,2	GN	0		260	
08	24°		1911,6	327,7	1286,8		+1		270	
									280	
Ohm	°C	sec.	sec.	sec.	Joule		SkT	mV	°C	

Tabelle 6a

Leistung L_K aus R_2 nach Gl.1 s.S. 52

$R_n = 4,4 \text{ Ohm}$ $R_1 = 80\ 000 + R_2 \text{ Ohm}$

$R_z = 45 \text{ Ohm}$ $R_k = 73 \text{ Ohm}$

$R_2(\text{Ohm})$	$L_K(\text{Watt})$
5125	3,9159
5124	3,9166
5123	3,9174
5122	3,9181
5121	3,9188
5120	3,91195
19	3,9203
18	3,9210
17	3,9217
16	3,9224
15	3,9231
14	3,9239
13	3,9246
12	3,9253
11	3,9260
10	3,9268
09	3,9275
08	3,9282
07	3,9289
06	3,9297
05	3,9304

gilt für

$\vartheta_R = 20^\circ\text{C}$

bei

$\vartheta_R = 22^\circ\text{C} + 1 \text{ Ohm}$

$\vartheta_R = 18^\circ - 1 \text{ Ohm}$ korrigieren

Im allgemeinen werden auch die vollautomatischen C_p -Apparaturen von einem Beobachter während der Messung überwacht werden müssen, dagegen ist die Auswertung der Registrierkurven meist umständlicher als die

Berechnung der ΔH -Intervalle nach unserer Methode. Wir sahen daher in unserer halbautomatischen Anordnung die günstigste Möglichkeit, zuverlässige und genaue ΔH -Werte mit einem verträglichen Aufwand von Meß- und Rechenarbeit zu erhalten.

Vor Beginn der Messung muß die Apparatur eingeregelt werden, d.h. die Temperaturdifferenzen zwischen Ofen und Thermostat und zwischen Thermostat und Kalorimeter müssen ihre vorgeschriebenen Werte erreicht haben. Die Einregelung geschieht durch sinngemäßes Ein- bzw. Ausschalten der Ofen- und Thermostatenheizung. Im geeigneten Augenblick muß dann noch die Kalorimeterheizung eingeschaltet werden. Die Lichtzeiger des Ofen- und Thermostatenreglers, die die Regelgrößen anzeigen, müssen während der Einregelung dauernd beobachtet werden.

Die erfahrungsgemäße Kenntnis von Totzeit, Zeitkonstante und Abkühlungskonstante des Thermostaten und Ofen ist bei der schnellen Einregelung von Bedeutung. Die Zeit, die für das Einregeln gebraucht wird, hängt außerdem von dem thermodynamischen Zustand ab, in dem sich die Apparatur (Ofen, Thermostat, Kalorimeter) vor Beginn befindet. So geht die Einregelung am schnellsten vor sich, wenn sich die Apparatur vor Beginn in einem statischen Gleichgewicht befindet. (Z.B. wenn längere Zeit alle Heizungen ausgeschaltet waren oder wenn nur der Ofen mit einer bestimmten Heizleistung über längere Zeit geheizt wurde)

Ein geübter Beobachter wird die Apparatur je nach Bedingung in etwa 10 - 30 min einregeln. Aus Zweckmäßigkeitsgründen wurde daher meist über möglichst große Temperaturbereiche gemessen. Die Messungen betrugen dann je nach Aufheizgeschwindigkeit etwa 4-6 Stunden.

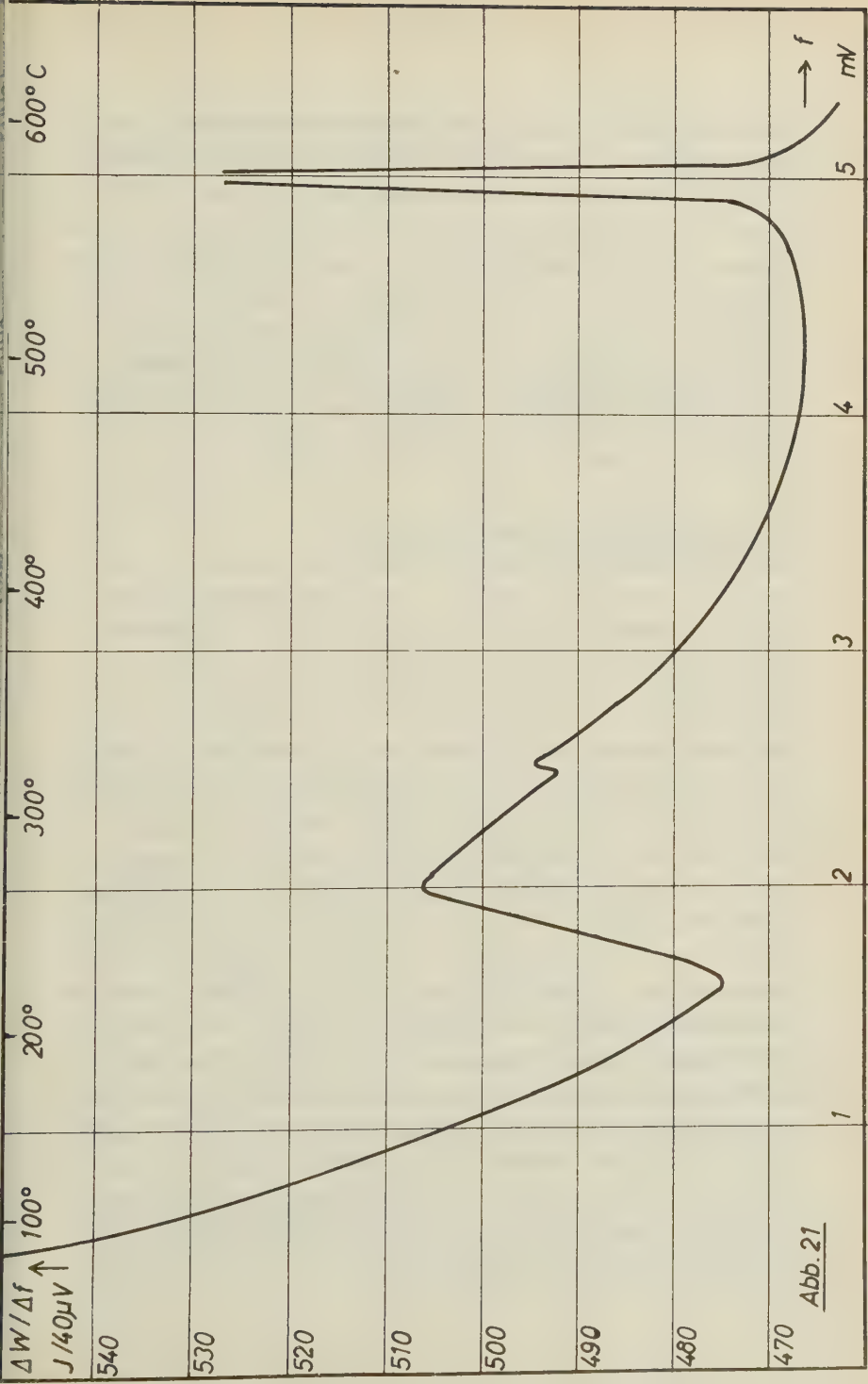


Abb. 21

Wegen der Notwendigkeit des Einregeln konnte keine Messung vor 60°C begonnen werden. Dies ist ein Nachteil bei der Messung von Standardenthalpien, die sich ja auf die Ausgangstemperatur von 25°C beziehen. Für genaue Enthalpiedaten sollte daher die Enthalpie zwischen 25°C und etwa 100°C durch eine andere Methode bestimmt werden (z.B. mit Hilfe des Eiskalorimeters). Für die Bestimmung der wahren spezifischen Wärme ist die Ausgangstemperatur belanglos, da C_p eine differentielle und nicht wie H eine integrale Größe ist.

V. Die Bestimmung der Wasserwerte

Zur Berechnung von wahren spezifischen Wärmen und molaren Enthalpien aus den gemessenen H -Werten müssen die ΔW -Werte für das leere Kalorimeter bekannt sein.

Für Kalorimeter Typ 1 haben wir die $W(\vartheta)$ -Funktion durch Direktmessung im leeren Kalorimeter bestimmt. die ΔW waren nicht auf $\Delta\vartheta$ -Intervalle in $^{\circ}\text{C}$, sondern auf Δf -Intervalle in μV bezogen.

($\Delta f = 40 \mu\text{V} \hat{=} 4^{\circ}\text{C}$) Daher ist in Abb.21 die $\Delta W(\vartheta)$ -Funktion durch die Temperaturskala des Thermoelementes verzerrt. Die Legierung, aus der das Kalorimeter bestand, war offensichtlich nicht im ganzen Temperaturbereich homogen. Bei 260° und 530°C zeigt sie Umwandlungseffekte, die sich in einem Anstieg der $\Delta W(\vartheta)$ -Werte äußern. Da es nicht sicher ist, daß diese Umwandlungen immer reproduzierbar verlaufen und damit die $\Delta W(\vartheta)$ -Werte in den fraglichen Temperaturbereichen eine größere Unsicherheit besitzen, ist das Kalorimeter Typ 1 schon aus diesem Grunde für genaue Messungen nicht geeignet.

Die ΔW -werte wurden bei zwei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten je zweimal gemessen. Die aus diesen vier Messungen gemittelten Werte zeigt Abb.21.

Für das Kalorimeter Typ 3 haben wir die $\Delta W(\vartheta)$ -Funktion auf zwei verschiedene Weisen bestimmt.

Es war nicht von vorneherein zu erwarten, daß die richtigen ΔW -Werte durch eine direkte Enthalpiemessung des leeren Kalorimeters erhalten würden. Das Silberkalorimeter ist sehr leicht gebaut und hat eine kleine Wärmekapazität von nur 10 % von H. Daher war mit ganz anderen Wärmeübergangsverhältnissen als bei der Messung des vollen Kalorimeters zu rechnen. Diesem Punkte galten zunächst unsere größten Bedenken bei der Konstruktion des leichten Silbermantelkalorimeters.

Um diese Schwierigkeiten zu beseitigen, haben wir eine indirekte Methode zur Bestimmung der ΔW -Werte gewählt. Sie soll kurz beschrieben werden.

Wir betrachten zunächst die Gleichung, die die Enthalpieänderung $\Delta H(\vartheta)$ des Kalorimeters in die Enthalpieänderung des leeren Kalorimeters $\Delta W(\vartheta)$ und die Enthalpieänderung der Probe $n C_p \Delta \vartheta$ aufteilt.

$$\Delta H_{\vartheta}(\vartheta) = \Delta W(\vartheta) + n_{\vartheta} C_p(\vartheta) \Delta \vartheta \quad (1)$$

In dieser Gleichung sind die Enthalpiedifferenzen $\Delta H_{\vartheta}(\vartheta)$ und $\Delta W(\vartheta)$ auf das Temperaturintervall $\Delta \vartheta$ bezogen. n_{ϑ} gibt die Molzahl der Probe an, $C_p(\vartheta)$ die spezifische Wärme für das betrachtete Temperaturintervall.

Für eine bestimmte Temperatur und ein konstantes Temperaturintervall sind die Größen $\Delta W(\vartheta)$ und $C_p(\vartheta)$ konstant.

$\frac{kJ}{100^\circ C} \uparrow \Delta H$

Abb. 22a

15

10

5

W_i

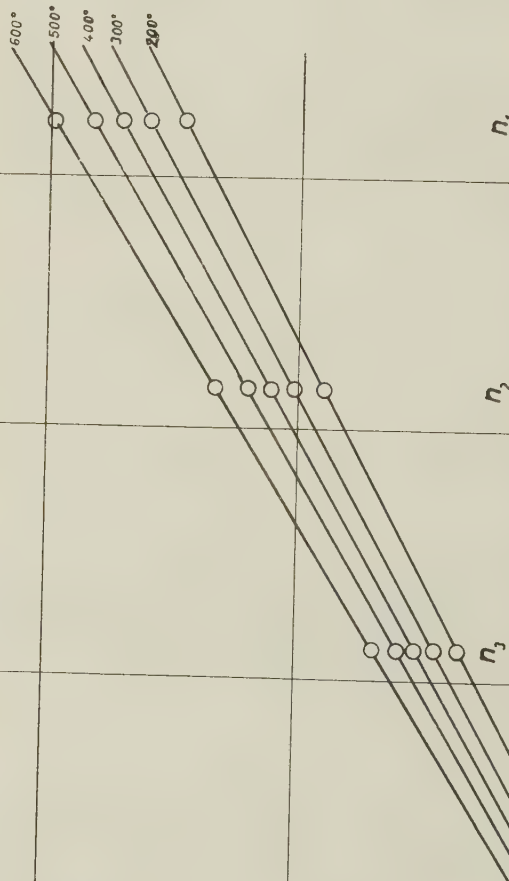
1

2

3

4

g. Al



n_1

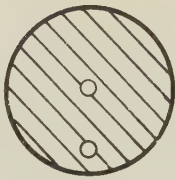
n_2

n_3

$\rightarrow n$

Abb. 22b

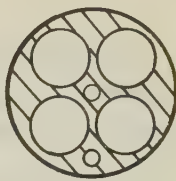
n_1



n_2



n_3



$\Delta H_{\nu}(\vartheta)$ hängt dann linear von der Molzahl n_{ν} der Probe ab. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit für verschieden schwere Proben (verschiedene ν) verschiedene $\Delta H_{\nu}(\vartheta)$ zu messen und nach Gleichung (1) $\Delta W(\vartheta)$ zu berechnen.

Bei dieser Methode ergibt sich nun die Möglichkeit, den verschiedenen schweren Proben die gleiche Oberfläche zu geben. Dies erreicht man durch kreissymmetrische Ausbohrungen (s. Abb. 22 b) der Probe. Obwohl wir die Massen im Verhältnis 2 : 3 : 4 variiert haben, sind die Strahlungs- und Wärmeaustauschverhältnisse bei allen Proben die gleichen.

Die lineare Abhängigkeit der gemessenen $\Delta H_{\nu}(\vartheta)$ -Werte von den Molzahlen der verschiedenen Proben n_{ν} zeigt Abb. 22. In dieser Abb. entspricht ΔW dem Ordinatenabschnitt, C_p der Steigung der Geraden. Die Gleichung (1) muß für jedes Temperaturintervall $\Delta\vartheta$ ausgewertet werden. In der Abb. wurde über einen Temperaturbereich von je 100°C integriert. (Summation über 10 10°C-Intervalle)

Für die numerische Auswertung der Gl. (1) wurde diese Gleichung zuerst nach $\Delta W(\vartheta)$ aufgelöst:

$$\Delta W(\vartheta) = \frac{n_3 \Delta H_{\nu} - n_{\nu} \Delta H_3}{n_{\nu} - n_3} = \frac{n_2 \Delta H_1 - n_1 \Delta H_2}{n_2 - n_1} \quad (2)$$

Wir können dann $\Delta W(\vartheta)$ jeweils aus einem Wertepaar (ϑ, ν) berechnen. Da wir die $\Delta H(\vartheta)$ von drei verschiedenen Proben n_{ν} gemessen haben, konnten wir die $\Delta W(\vartheta)$ aus drei verschiedenen Wertepaaren (ϑ, ν) berechnen. Tabelle 7a gibt die $\Delta W(\vartheta)$ -werte für die verschiedenen Wertepaare - auf jeweils die gleichen Temperaturintervalle bezogen - an. Die Abweichungen sind ± 1 %. Diese Genauigkeit für die $W(\vartheta)$ -Funktion

ist ausreichend, da sich der Fehler von $W(\mathfrak{J})$ bei der C_p -Berechnung nur mit 10 % auswirkt. D.h. der Absolutfehler für C_p , der aus der $W(\mathfrak{J})$ -Bestimmung resultiert, ist nur 0,1 %. Dieses ausgezeichnete Ergebnis zählt als weiteres wichtiges Argument dafür, daß die Apparatur adiabatisch arbeitet. Ein unkontrollierter Wärmestrom müßte sich bei verschiedenen schweren Proben verschieden auswirken, (z.B. stärker bei leichteren Proben) und es dürfte sich somit keine Unabhängigkeit der C_p - und W -Werte von der Molzahl der Probe ergeben.

Tabelle 7a

Wasserwerte ΔW aus verschiedenen Proben bestimmt

$n_1 = 4,22384 \text{ g.At}$

$n_2 = 3,16088 \text{ g.At}$

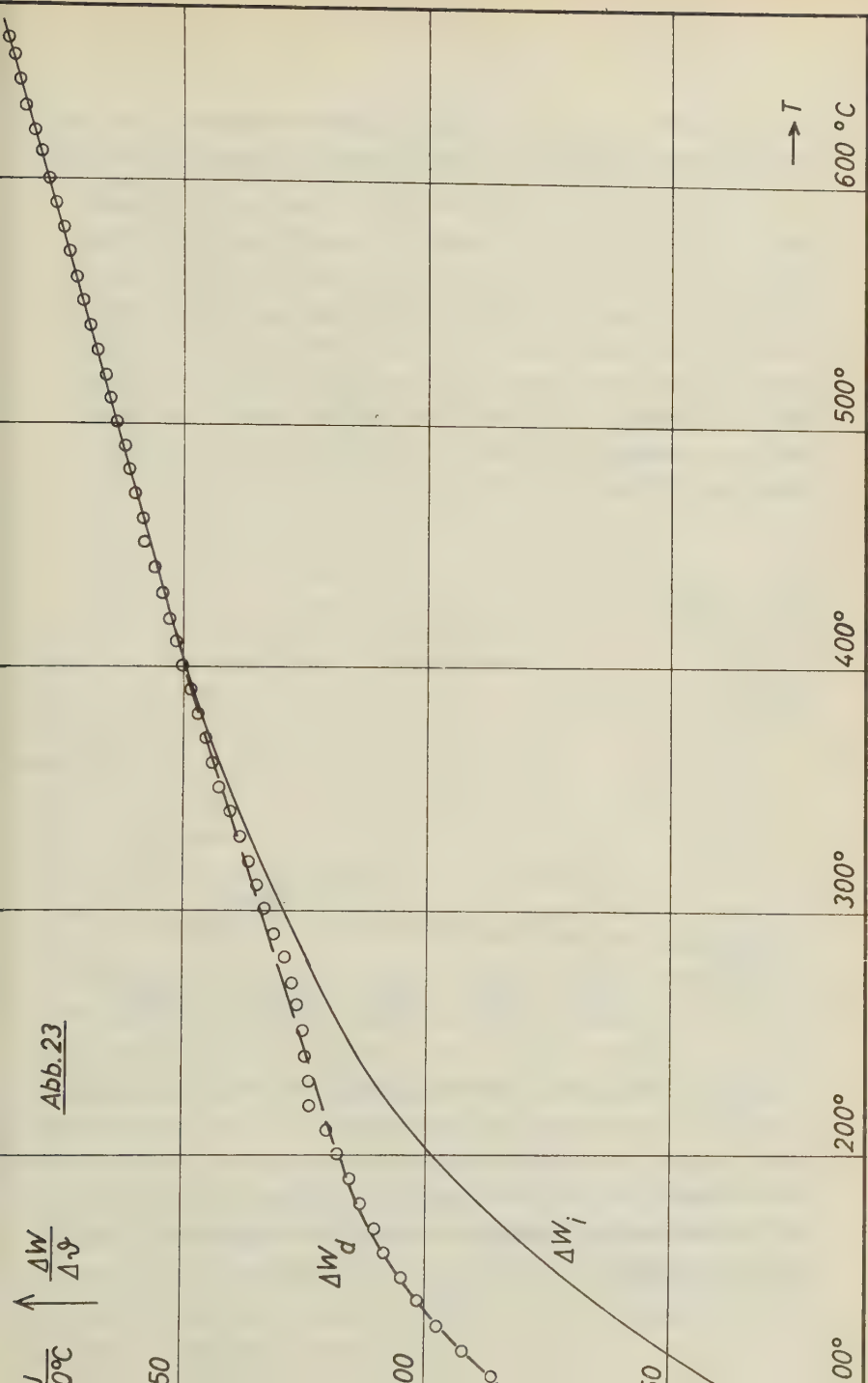
$n_3 = 2,12729 \text{ g.At}$

Wasserwerte ΔW für 100°C -Intervalle aus den Wertepaaren ($\mathfrak{J}, \nu$)

$\mathfrak{J}$	(1,3)	(1,2)	(2,3)	Abweichung	
				absolut	relativ
200	736,5	743,3	729,7	$\pm 6,8$	$\pm 0,9$
300	1176,2	1185,4	1167,0	$\pm 9,2$	$\pm 0,8$
400	1417,5	1432,6	1402,4	-15,1	$\pm 1,1$
500	1572,6	1587,4	1557,8	$\pm 14,8$	$\pm 0,9$
600	1716,0	1732,9	1699,1	$\pm 16,9$	$\pm 1,0$
$^\circ\text{C}$	Joule/100 $^\circ\text{C}$				%

Abb.23 zeigt die durch indirekte Messung bestimmte ΔW -($\mathfrak{J}$)-Funktion. Die Temperaturintervalle wurden zu 10°C gewählt.

Abb.24 zeigt die Wasserwerte der beiden Kalorimeter-



typen 1 und 3 im Vergleich. Der Größenunterschied der beiden Wasserwerte wird darin gut veranschaulicht.

Um die Wärmeübergangsverhältnisse im leeren Silbermantelkalorimeter zu studieren, wurde die $w(\vartheta)$ -Funktion außerdem durch direkte Messung bestimmt. Die ΔW -Werte wurden für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten (Heizleistungen L_k) bestimmt, dabei hat sich auch eine weitgehende Unabhängigkeit von der Aufheizgeschwindigkeit ergeben. Die adiabatische Bedingung war also auch hier erfüllt. Die Ergebnisse zeigt Tabelle 7b, 7c.

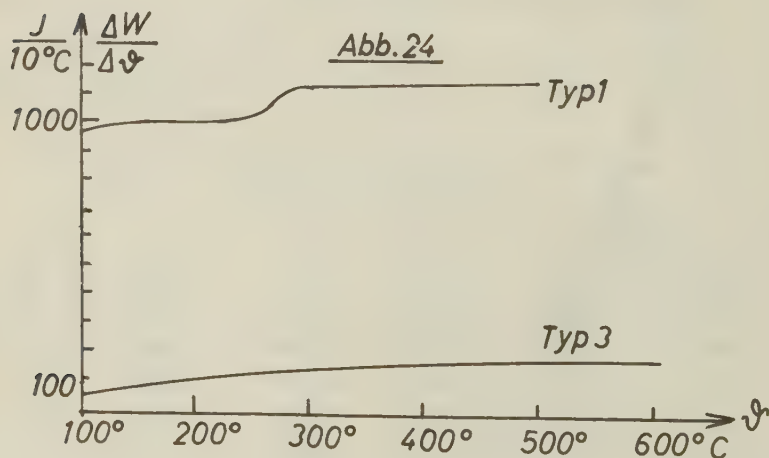


Abb.24: Vergleich der Wasserwerte W von Kalorimeter Typ 1 und Typ 3

Interessant ist es, die durch indirekte und durch direkte Messung erhaltenen $\Delta w(\vartheta)$ zu vergleichen. Die Übereinstimmung beginnt erst bei etwa 250°C . (S. Abb. 23)

Tabelle 7b

Direkt und indirekt bestimmte Wasserwerte ΔW von
Kalorimeter Typ 3

ϑ	W_1	W_{d1}	W_{d2}	I	II
100					
200	736,5	1053,7	1058,2	+0,43%	+30,2%
300	1176,2	1269,0	1250,3	-1,30%	+ 6,6%
400	1417,5	1430,6	1428,5	-0,15%	+ 0,8%
500	1572,6	1583,4	1585,8	+0,15%	+ 0,7%
600	1716,0	1727,9	1722,4	-0,32%	+ 0,5%
$^{\circ}\text{C}$	Joule/ 100°C				

ΔW_1 aus Wertepaar (1,3) berechnet

$n_1 = 4,22 \text{ gAt}$ $n_3 = 2,13 \text{ gAt}$

ΔW_{d1} mit $L_k = 0,34 \text{ Watt}$

ΔW_{d2} mit $L_k = 0,77 \text{ Watt}$ gemessen

$v_1 = 1,35^{\circ}\text{C/min}$

$v_2 = 3,2^{\circ}\text{C/min}$

I Prozentuale Abweichung von W_{d1} und W_{d2}

II Prozentuale Abweichung von W_1 und $(W_{d1} + W_{d2})/2$

Diese Diskrepanz läßt auf einen verschiedenen großen Wärmeübergang im leeren und im vollen Kalorimeter schließen. Bei tieferen Temperaturen ist der Anteil der Wärme konvektion noch besonders groß. Hier wird also der Unterschied sich stärker auswirken als bei hohen Temperaturen, bei denen der Wärmeaustausch fast ausschließlich durch Strahlung geschieht (ab etwa 400°C).

Für die Berechnung der C_p -Werte wurden ausschließlich die nach Gl.2 berechneten $\Delta W(\vartheta)$ -Werte verwendet, weil sie allein physikalisch sinnvoll sind.

Tabelle 7c

Direkt und indirekt bestimmte Wasserwerte für Kalorimeter Typ 38
für 10°C - Intervalle

θ	ΔW_i	ΔW_d		θ	ΔW_i	ΔW_d
100				400		
110	43,0	87,3		410	150,6	151,6
120	50,5	93,2		420	152,0	152,6
130	57,5	98,1		430	153,5	154,4
140	65,0	102,0		440	155,0	156,5
150	72,0	104,9		450	156,5	158,8
160	78,0	108,6		460	158,0	158,5
170	84,0	110,3		470	159,5	160,1
180	89,9	114,1		480	161,0	161,9
190	95,6	116,3		490	162,5	164,3
200	101,0	118,9		500	164,0	164,7
210	105,9	121,2		510	165,4	165,7
220	108,5	124,9		520	166,7	168,1
230	111,1	125,4		530	168,1	171,9
240	113,7	125,5		540	169,5	173,8
250	116,3	125,6		550	170,8	172,7
260	118,9	125,7		560	172,4	172,5
270	121,5	126,9		570	173,7	173,9
280	124,1	128,7		580	175,1	175,8
290	126,7	131,4		590	176,5	176,5
300	129,3	133,7		600	177,8	177,0
310	131,9	135,5		610	179,1	
320	134,5	137,0		620	180,4	
330	137,1	138,5		630	181,7	
340	139,7	140,7		640	183,0	
350	142,1	143,1		650	184,3	
360	143,5	144,6		660	185,6	
370	144,9	145,4		670	186,9	
380	146,3	147,5		680	188,2	
390	147,7	148,4		690	189,5	
400	149,1	150,0		700	190,8	
°C	Joule/10°C			°C	Joule/10°C	

VI. Fehlerabschätzung

In einer Fehlerbetrachtung soll der Absolutfehler der C_p -Werte für die beiden verwendeten Kalorimetertypen abgeschätzt werden. Die nachfolgende Aufstellung zeigt die Einzelfehler der verschiedenen Meßgrößen für die beiden Kalorimeter im Vergleich.

Typ 1	Abs.-Fehler (in%)	Typ 3
0,003	Zeitmessung	0,003
0,4	Leistungsmessung	0,015
0,04	Temperaturmessung (für 400°C, S.S. 62.)	0,04
0,8-0,1	Abweichung von der Adiabasie	0,05

Da die genauen adiabatischen Bedingungen für Kalorimeter Typ 1 nicht untersucht wurden, kann der Fehler, der aus der Abweichung von adiabatischen Verhalten folgt, nur grob aus Analogieschlüssen mit Kalorimeter Typ 3 geschlossen werden. Als Anhaltspunkt für die Fehlerabschätzung haben wir die Abweichung von der Adiabasie berücksichtigt, die aus der Nichtbeachtung der Nullpunktsspannung $x(\vartheta)$ bei Typ 1 resultiert. Wegen der Unsicherheit der Annahme, daß diese Nullpunktsspannungen $x(\vartheta)$ bei beiden Typen etwa gleich sind, haben wir die C_p -Werte von Kalorimeter Typ 1 nicht nachträglich mit den Nullpunktsspannungen $x(\vartheta)$, die für Kalorimeter Typ 3 bestimmt wurden, korrigiert, sondern diese nur bei der Fehlerabschätzung berücksichtigt. Wegen der Temperaturabhängigkeit der Nullpunktsspannungen $x(\vartheta)$, haben wir für den Fehler eine obere und eine untere Grenze angegeben, dabei

gilt die untere Grenze für 500°C, die obere für 100°C.

Nehmen wir als Formel für C_p bei beiden Kalorimetern

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta \vartheta} - \frac{\Delta W}{\Delta \vartheta}$$

an, (für Kalorimeter Typ 1 muß C_p eigentlich nach der umständlicheren Formel 2, s.S.48 berechnet werden, was aber bei der Fehlerabschätzung keine Rolle spielt) dann berechnet sich der Fehler für C_p aus den Fehlern von ΔH und ΔW nach dem Schema:

Typ 1: Fehler für $\Delta H/\Delta \vartheta$	1,3 % (0,6 %)
Fehler für $\Delta W/\Delta \vartheta$	1,3 % (0,6 %)
Verhältnis von ΔW zu ΔH	60 : 100
Fehler für C_p	

$$\frac{\pm 1,3 \pm 1,3 \cdot 0,6}{100-60} \cdot 100 = \pm 5,2 \% (100^\circ)$$

$$\frac{\pm 0,6 \pm 0,6 \cdot 0,6}{100-60} \cdot 100 = \pm 2,4 \% (500^\circ)$$

Typ 3: Fehler für $\Delta H/\Delta \vartheta$	0,1 %
Fehler für $\Delta W/\Delta \vartheta$	1,0 %
Verhältnis von ΔW zu ΔH	10:100

$$\text{Fehler für } C_p \frac{\pm 0,1 \pm 0,1 \cdot 1,0}{100-10} \cdot 100 = \pm 0,22 \% .$$

VII. Messung der wahren spezifischen Wärme von Aluminium

1. Messungen mit Kalorimeter Typ 1: (bis 500°C)

Für die Messungen wurde ein 74,67 g schwerer Probekörper verwendet. Das Metall hatte eine Reinheitsangabe von 99,99 % Al ohne Angabe über Verunreinigungen. Die Probe wurde unter Argon geschmolzen und in einer Kokille gegossen. Danach wurde sie auf das genaue Maß abgedreht und in der Mitte 4 mm $\varnothing$ gebohrt. Die Meßergebnisse wurden nach Gl.2 (s.S.48) mit 50°-Intervallen ausgewertet und C_p für bestimmte Temperaturen berechnet.

Die Messung wurde dreimal über den ganzen Temperaturbereich wiederholt. Dabei waren die Meßwerte auf etwa 1 % reproduzierbar. Tab.8 gibt die Meßergebnisse der verschiedenen Meßreihen an.

In Abb.25 sind die berechneten C_p -Werte neben den Meßergebnissen mit Kalorimeter Typ 3 eingezeichnet. Auf die Berechnung einer analytischen Formel für die C_p (ϕ)-Werte wurde wegen der großen Streuungen verzichtet.

2. Messungen mit Kalorimeter Typ 3: (bis 650°C)

Die Probe wurde freundlicherweise von der Metallgesellschaft Frankfurt gegossen und von uns auf das richtige Maß abgedreht und gebohrt.

Die Reinheitsangabe lautet:

Al 99,99 %; Cu 0,001 %; Fe 0,003 %; Si 0,005 %.

Die Auswertung geschah nach Gl.1 (s.S.47) für 10°-Intervalle. Die Messung wurde für verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten über den ganzen Temperaturbereich wiederholt. Dabei war die Reproduzierbarkeit <0,1 %. Kleine Streuungen wurden rechnerisch ausgeglichen

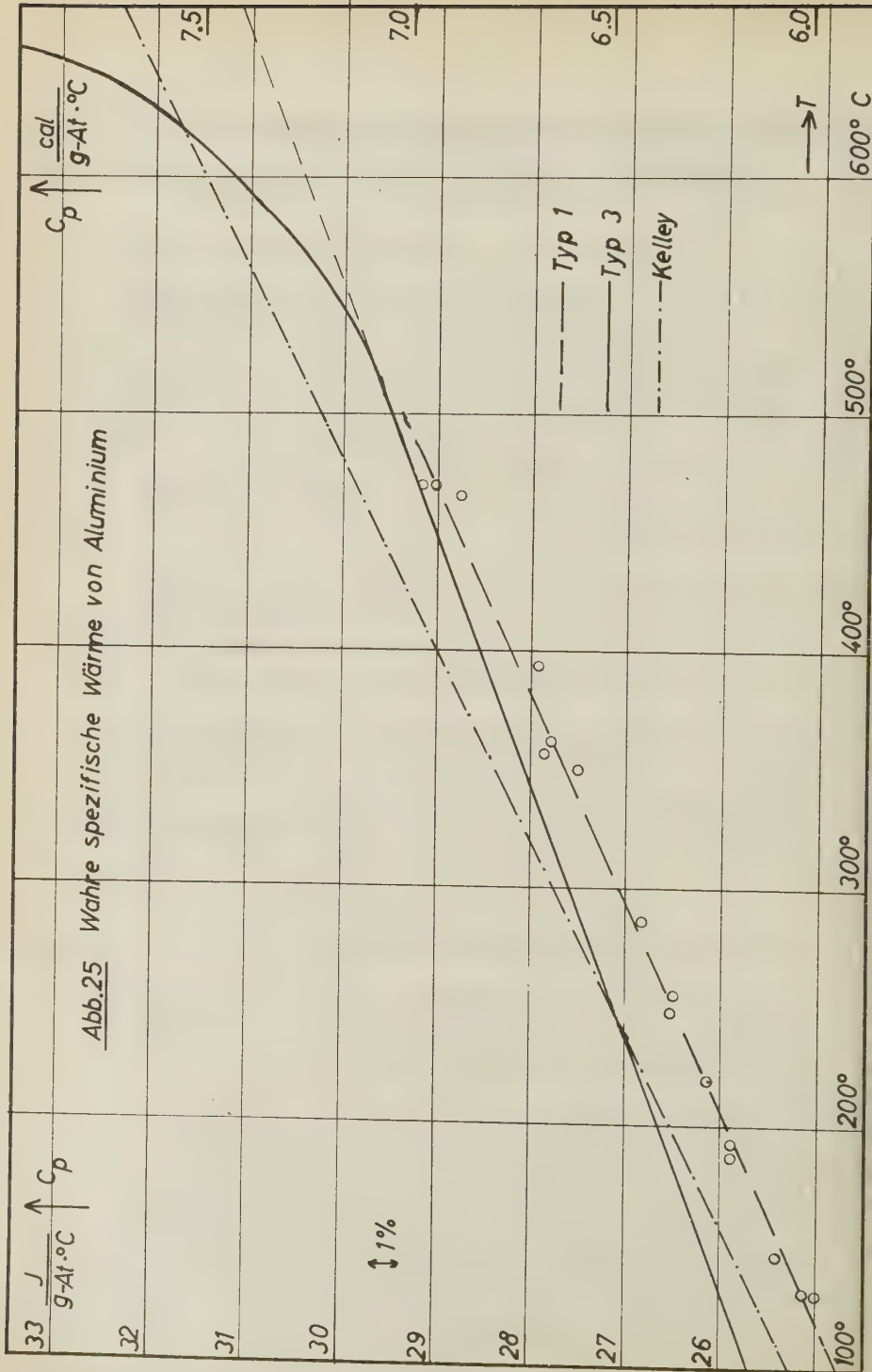


Tabelle 8

Ergebnisse der $C_p(\text{Al})$ -Messungen mit Kalorimeter Typ 1

$$n = 74,67 \text{ g} = 2,77 \text{ gAt}$$

I Berechnung nach Gl. 2, S. 48

II Berechnung nach Gl. 1, S. 47

für 50°-Intervalle

	I	II	Temperaturmessung
ϑ	C_p	C_p	
131,1	25,09		Mantel
251,6	26,53		
357,2	27,84		
470,3	29,17		
130,2	24,98	25,82	Mantel
187,6	25,87	26,69	
251,0	27,79	28,63	
465,9	28,71	29,52	
93,4	24,57	24,13	Probe
146,5	25,38	24,97	
191,6	25,88	25,48	
218,9	26,11	25,84	
286,8	26,80	26,51	
351,9	27,39	27,12	
394,2	27,86	27,62	
470,9	29,02	28,81	
°C	Joule/gAt.°C		



Tabelle 9

ϑ	ΔH		ΔH^*	$H_{25}^{\downarrow}$	C_p		ϑ	ΔH		ΔH^*	$H_{25}^{\downarrow}$	C_p
70				1134,9								
80	254,5	+0,3	254,8	1388,7	25,53							
90	255,2	+0,6	255,8	1645,5	25,59							
100	256,4	+0,3	256,7	1901,3	25,71		400	285,7	-0,6	285,1	10041,1	28,56
110	257,5	+0,2	257,7	2158,9	25,80		410	286,2	-0,1	286,1	10327,2	28,65
120	258,5	+0,1	258,6	2417,5	25,91		420	286,9	+0,1	287,0	10614,2	28,75
130	259,3	+0,2	259,5	2678,0	26,00		430	288,4	-0,4	288,0	10902,2	28,84
140	260,2	+0,3	260,5	2937,5	26,09		440	289,1	-0,2	288,9	11191,1	28,94
150	261,0	+0,4	261,4	3198,9	26,19		450	289,8	+0,1	289,9	11481,0	29,03
160	262,7	-0,3	262,4	3461,3	26,28		460	291,0	-0,2	290,8	11771,8	29,13
170	263,5	-0,2	263,3	3724,6	26,38		470	292,8	-1,0	291,8	12063,6	29,22
180	264,3	0	264,3	3988,9	26,47		480	293,5	-0,8	292,7	12356,3	29,32
190	264,7	+0,5	265,2	4254,1	26,56		490	294,1	-0,5	293,6	12650,0	29,41
200	265,3	+0,8	266,1	4520,2	26,66		500	294,6	0	294,6	12944,5	29,51
210	267,2	-0,1	267,1	4787,3	26,75		510	295,5	0	295,5	13240,0	29,60
220	268,4	-0,4	268,0	5055,3	26,85		520	296,0	+0,5	296,5	13536,5	29,70
230	269,3	-0,3	269,0	5324,3	26,94		530	297,8	-0,2	297,6	13834,0	29,81
240	270,5	-0,6	269,9	5594,2	27,03		540	298,7	0	298,7	14132,6	29,92
250	271,2	-0,3	270,9	5865,1	27,13		550	300,2	-0,4	299,8	14432,4	30,06
260	272,0	-0,2	271,8	6136,9	27,22		560	301,3	+0,1	301,4	14733,8	30,23
270	272,9	-0,1	272,8	6409,7	27,32		570	304,1	-0,9	303,2	15037,0	30,42
280	273,8	-0,1	273,7	6683,8	27,41		580	305,0	+0,2	305,2	15342,2	30,63
290	274,6	0	274,6	6958,0	27,50		590	307,3	+0,1	307,4	15659,6	30,87
300	275,5	0	275,5	7233,5	27,61		600	310,6	-0,7	309,9	15959,5	31,13
310	276,8	-0,4	276,4	7509,9	27,69		610	311,6	+1,0	312,6	16272,1	31,41
320	277,0	+0,4	277,4	7787,3	27,79		620	316,3	-0,7	315,6	16587,7	31,73
330	278,0	+0,4	278,4	8065,7	27,89		630	318,2	+0,8	319,0	16906,7	32,09
340	279,2	+0,1	279,3	8345,0	27,98		640	323,2	-0,5	322,7	17229,4	32,48
350	280,6	-0,3	280,3	8625,3	28,08		650	326,4	+0,5	326,9	17556,3	32,92
360	281,2	0	281,2	8906,5	28,17							
370	282,2	0	282,2	9188,7	28,27		658,5	281,8			17838,3	33,50
380	282,8	+0,4	283,2	9471,9	28,36							
390	284,2	-0,1	284,1	9756,0	28,46							
400	285,7	-0,6	285,1	10041,1	28,56							
$^{\circ}\text{C}$	$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}10^{\circ}\text{C}}$			$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}}$	$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}^{\circ}\text{C}}$		$^{\circ}\text{C}$	$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}10^{\circ}\text{C}}$			$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}}$	$\frac{\text{Joule}}{\text{g-At.}^{\circ}\text{C}}$

ΔH aus Meßprotokoll
 ΔH^* geglättet

chen.

Tab.9 enthält die gemessenen und die geglätteten Enthalpiewerte, die auf 25°C bezogene Gesamtenthalpie und die $C_p(\vartheta)$ -Werte. Abb.25 zeigt die $C_p(\vartheta)$ -Kurve neben den Meßpunkten von Kalorimeter Typ 1 und der Geraden, die KELLEY für die spezifische Wärme des Al angibt.

3. Vergleich der Meßergebnisse aus Kalorimeter Typ 1 und Typ 3

Abb.25 zeigt die $C_p(\vartheta)$ -Werte, die mit den beiden verschiedenen Kalorimetern gemessen wurden.

Die Abweichungen betragen bei 100°C -3,5 %,
 bei 500°C +0,5 %.

Betrachten wir die auf S.80 angegebenen Fehlergrenzen der C_p -Messungen mit Kalorimeter Typ 1, so sehen wir, daß die Messungen mit den verschiedenen Kalorimetern innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gut übereinstimmen. Da die Meßgenauigkeit der Typ-1-Messungen nicht über den ganzen Temperaturbereich gleich ist, erhalten wir für die beiden Kalorimeter einen verschiedenen relativen Verlauf. Es wurde schon darauf hingewiesen, daß bei theoretischen Untersuchungen der relative Verlauf des C_p -Kurve oft wichtiger ist als die genaue Kenntnis der Absolutwerte.

VIII. Vergleich der Meßergebnisse mit anderen Autoren

Viele Autoren stützen sich bei der Verwendung von Enthalpien und spezifischen Wärmen reiner Metalle in thermodynamischen Berechnungen (z.B. BORELIUS¹⁴) auf die Formeln von KELLEY⁶), die für eine beachtliche An-

zahl von reinen Metallen und einfachen Verbindungen vorliegen.

Für die Enthalpie des Aluminiums im festen Zustand gibt KELLEY die Formel an:

$$H_{298}^T = 4,94 T + 1,48 \cdot 10^{-3} T^2 - 1605 \text{ cal/gAt}$$

woraus durch Differentiation für die spezifische Wärme C_p die lineare Beziehung:

$$C_p(T) = 4,94 + 2,96 \cdot 10^{-3} T \text{ cal/gAt} \cdot ^\circ\text{K}$$

folgt.

Diese Funktionen sieht KELLEY als repräsentativ für die Messungen von 27 Autoren an und schätzt die Genauigkeit der Funktionen zu $\pm 0,5 \%$ ab.

Um die Zuverlässigkeit der Kelley'schen Formel festzustellen und damit eine geeignete Vergleichsmöglichkeit für die eigenen Messungen zu besitzen, war es zunächst notwendig, die von KELLEY zitierte Literatur zu sichten, die Meßergebnisse der verschiedenen Autoren mit den von KELLEY angegebenen repräsentativen Werten zu vergleichen und ihre Abweichungen vor allem im Hinblick auf die Meßmethode und die Reinheit der Substanz zu diskutieren.

Dazu mußten alle Meßergebnisse in vergleichbare Werte umgerechnet werden. Am geeignetsten erschienen uns hierfür die auf die Standardtemperatur von $298,2^\circ\text{K}$ (25°C) bezogenen Enthalpien von 100, 200, 300, 400, 500, 600, 658°C .

Die meisten Autoren werteten ihre Messungen auf spezifische Wärmen aus. Trotzdem sind ihre Messungen - durch die Meßmethode bedingt - im Prinzip Enthalpiemessungen (z.B. Mischungsmethode) aus denen sie nur mittlere und keine wahren spezifischen Wärmen ableiten konnten.

Tabelle 10

A. Arbeiten bis 100°C (chronologisch geordnet)

1. V.REGNAULT 1856, Poggendorffs Annalen 98, 396
2. H.KOPP 1865, Phil.Trans.Roy.Soc.(London) 155, 71
3. J.LORENZ 1881, Poggendorffs Annalen 13, 422
4. W.VOIGT 1893, Ann.Phys.Chem. 49, 709
5. JÄGER u. DIESELHORST 1900, Wiss.Abh.P.T.R. 3, 269
6. M.E.BAUD 1903, Jour.Physique et radium.ser.4, 2, 569
7. H.E.SCHMITZ 1903, Trans.Roy.Soc.(London), 72, 177
8. SCHIMPF 1910, Z.Physik.Chem. 71, 257
9. F.H.GRIFFITHS u. E.GRIFFITHS 1913, Proc.Roy.Soc.
(London) A 88, 549

B. Arbeiten über größere Temperaturbereiche

0. NACCARI 1887/88, Atti Torino, 23, 107
1. LE VERRIER 1892, Comt.rend. 114, 907
2. I.W.RICHARDS 1892, Jour.Franklin Institute(Lancaster)
138, 121
3. W.A.TILDEN 1903, Proc.Roy.Soc.(London) 201, 37
1904, Phil.Trans.Roy.Soc.(London) 203 A, 139
4. GLÄSER F. 1904, Metallurgie 1, 103-121
5. LÄMMEL 1905, Ann.Physik 16, 551
6. MAGNUS 1910, Ann.Physik ser.4, 31, 597
7. P.N.LASCHENKO 1914, Jour.Russ.Phys.Chem.Soc. 46, 311
8. P.SCHÜBEL 1914, Z.Anorg.Chemie 87, 81
9. F.WÜST, A.MENTHEN, R.DURRER 1918 Forsch.Arbeit.V.D.I.no 204
0. E.D.EASTMAN, A.M.WILLIAMS, T.P.JOUNG 1924, Jour.Am.Chem.
Soc. 46, 1178
1. S.UMINO 1926, Sci.Repts.Tohoku.Imp.Univ.ser.1, 15, 597
2. J.H.AWBERRY u.E.GRIFFITHS 1926, Proc.Phys.Soc.(London)
38, 378
3. I.LOSANA 1930, Industria.Chimic. 5, 145
4. H.SEEKAMP 1931, Z.Anorg.Chemie 195, 1931
5. S.SATO 1935, Bull.Inst.Phys.Chem.Res.(Tokyo) 14, 862
6. I.H.AWBERRY 1938, Phil.Mag. 26, 776
7. A.AVRAMESCU 1939, Z.techn.Physik 20, 213
8. POCHAPSKY 1953, Acta Metallurgica 1

Für einen Vergleich der spezifischen Wärmen wurden daher nur diejenigen Messungen herangezogen, die die spezifischen Wärmen als wahre spezifische Wärmen direkt angeben, ohne sie aus Enthalpiemessungen abzuleiten.

Tab.10 gibt die von KELLEY zitierten Autoren mit Quellennachweis in chronologischer Reihenfolge an. Als neuere Arbeit fügten wir Zitat 28 hinzu. Aus Zweckmäßigkeitsgründen ergab sich die Aufteilung in zwei Gruppen A und B.

Gruppe A enthält Enthalpiemessungen, die zwischen 0°C und 100°C , meist nur als Einzelmessungen bei ca. 100°C , ausgeführt wurden, um die mittlere spezifische Wärme des Aluminiums zwischen 20° und 100°C zu bestimmen.

Tab.11 gibt diese Einzelwerte mit den absoluten und relativen Abweichungen zu dem KELLEY'schen Wert an. In fast allen Fällen wurde die Mischungsmethode angewandt. Nur GRIFFITHS und GRIFFITHS (9) verwendeten das Bunsen'sche Eiskalorimeter, so daß diesem Wert ein besonderes Gewicht zugeteilt werden sollte, da das Eiskalorimeter bekanntlich die genauesten Enthalpiewerte liefert. Bei der Mischungsmethode wird wegen der schlechten Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur meist nicht die ganze Wärme der Probe an das Kalorimeter abgegeben. Daher verwundert es nicht, daß alle Enthalpiewerte aus Tab.11 gegenüber dem Wert des Eiskalorimeters (9), bei dem die Schwierigkeit der Gleichgewichtseinstellung nicht besteht, zu tief liegen.

Gruppe B gibt die Messungen über einen größeren Temperaturbereich - meist bis 600° oder bis zum Schmelzpunkt bei 658°C - an. Um bei der großen Anzahl der vorliegenden Messungen einen Überblick über die Abweichungen von der Kelley-schen Formel zu gewinnen, wählten wir eine graphische Methode.

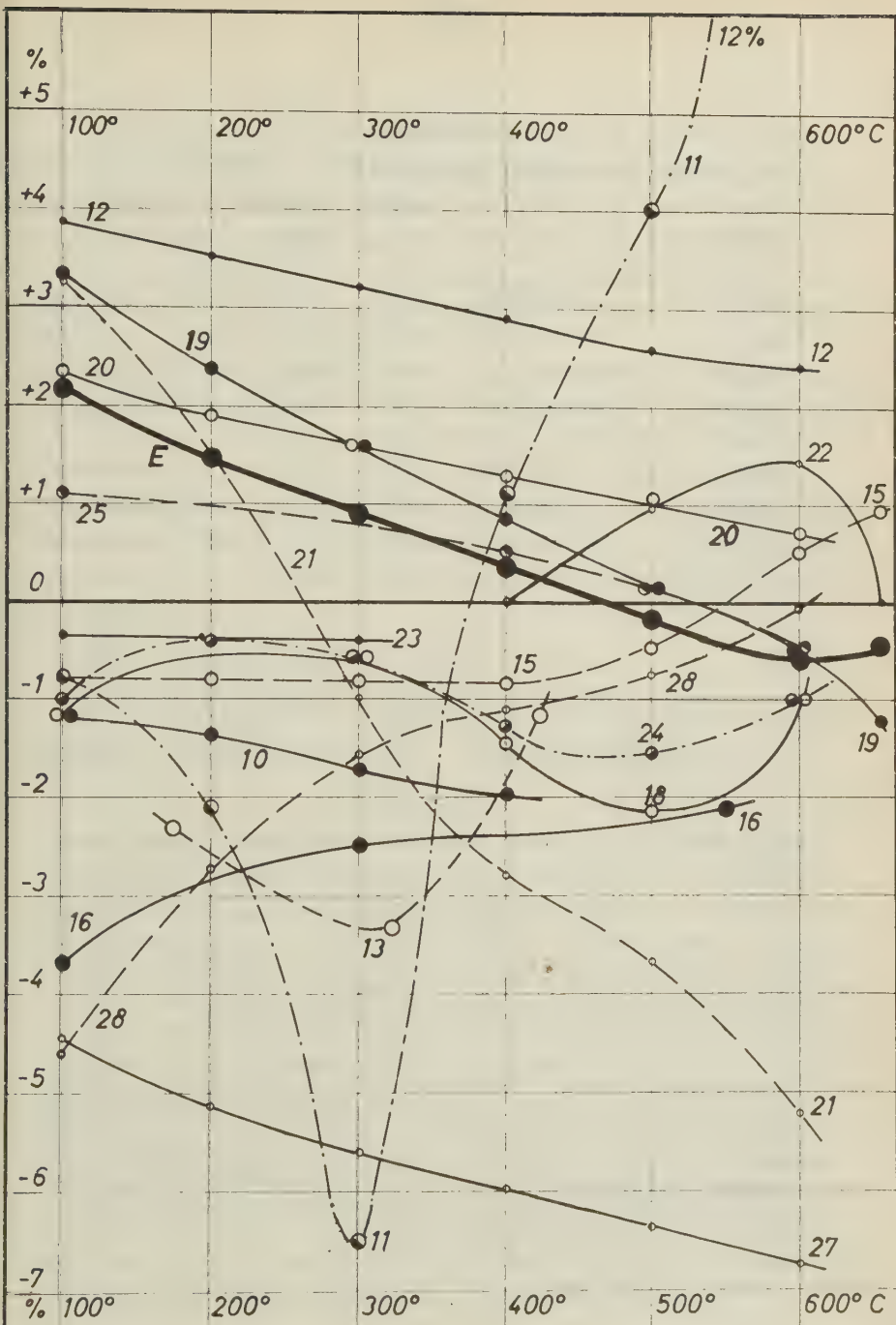


Abb. 27

Tabelle 11

A. Einzelwerte der Enthalpie des Aluminium bis 100°C

1. Regnault	1856	M	100°	1846 1819	-14 -41	-0,75 % -2,2 %
2. Kopp	1865	M	50°	570	-41	-6,7 %
3. Lorenz	1881	M	100°	1810	-50	-2,7 %
4. Voigt	1893	M	100°	1816	-44	-2,4 %
5. Jäger u. Dieselhorst	1900	M	100°	1835	-25	-1,35 %
6. Baud	1903	M	50°	607	- 4	-0,65 %
7. Schmitz	1903	M	100°	1853	- 7	-0,37 %
8. Schimpff	1910	M	100°	1838	-22	-1,2 %
9. Griffiths u. Griffiths	1913	E	100°	1889	+29	+1,6 %
			θ °C	H ₂₅ ³ J/gAt	ΔH _{abs.} J/gAt	ΔH _{rel.}

M Mischungskalorimeter

E Eiskalorimeter n.Bunsen

Abb.27 zeigt die relativen Abweichungen in Prozent der verschiedenen Autoren von der Kelley'schen Formel, die als Nulllinie des Diagramms gewählt wurde. Die Abszisse ist die Temperatur in °C. Die prozentualen Abweichungen wurden für die Temperaturen 100, 200600, 658 °C ausgewertet und in das Diagramm eingetragen.

Durch eine Verbindung der Abweichungen bei verschiedenen Temperaturen ergibt sich die relative Lage der Messung des betreffenden Autors zu der Kelley'schen Formel. Außerdem ist die relative Lage der verschiedenen Autoren untereinander aus den Ordiantenunterschieden bei gleicher Temperatur leicht ablesbar.

Bei der näheren Betrachtung des auf den ersten Blick sehr verwirrend erscheinenden Diagramms ergeben sich einige interessante Aspekte.

1. In dem von KELLEY angegebenen Fehlerbereich von $\pm 0,5$ % finden wir keine der ausgewerteten Messungen über den ganzen Temperaturbereich.

Es gibt auch keine Messung, die über den ganzen Temperaturbereich parallel zur Kelley'schen Nulllinie verläuft. So scheint sich KELLEY nach keiner Messung besonders orientiert zu haben, und es ist anzunehmen, daß er seine Formel durch Mittelwertbildung aus den Messungen sämtlicher Autoren gewonnen hat, wobei er eventuell den Messungen einzelner Autoren besonderes Gewicht zugemessen hat.

Berücksichtigen wir die große Streubreite der verschiedenen Autoren untereinander, die, selbst wenn wir (11) außer Acht lassen, bei ± 6 % liegt, so erscheint eine einfache Mittelwertbildung als sehr fragwürdig und vor allem die angegebene Fehlergrenze von $\pm 0,5$ % als nicht vertretbar, umso mehr, da sich bei der von KELLEY angegebenen Formel (Nulllinie) keine besonders starke Häufung der Punkte im Diagramm ergibt.

2. Beim Vergleich der Enthalpiewerte der verschiedenen Autoren unterschieden wir zweckmäßigerweise zwischen additiv-konstanten und multiplikativ-konstanten Fehlern.

Dabei bewirken additiv-konstante Fehler eine stetige Abnahme der Relativabweichungen mit der Temperatur, d. h. in unserem Diagramm ergibt sich eine andere Neigung als die der Nulllinie. Die Ursache der additiv-konstanten Fehler liegt meist in der Meßmethode. So wird z.B. bei der Mischungsmethode wegen schlechter Gleichgewichtseinstellung im Kalorimeter ein gewisser Enthalpieanteil

unterdrückt, der aber mit Zunahme der Temperatur immer weniger ins Gewicht fällt. Messungen mit additiv-konstantem Fehler konvergieren daher bei höheren Temperaturen mit dem richtigen Wert.

Multiplikativ-konstante Fehler bewirken eine einfache Parallelverschiebung in unserem Diagramm. Sie beruhen meist auf einer fehlerhaften Eichung des Kalorimeters, die sich bei allen Temperaturen mit gleich großem Absolutfehler äußert.

Es ist auffallend, daß viele Messungen eine bestimmte Neigung zur Kelley'schen Nulllinie haben. Und zwar liegen sie bei tieferen Temperaturen im Vergleich zu KELLEY zu hoch. Für diesen relativen Verlauf, dem auch unsere eigene Messung entspricht, ergibt sich somit eine besonders große Wahrscheinlichkeit. D.h. mit anderen Worten ausgedrückt:

Wählen wir nicht die Kelley-Formel, sondern z.B. unsere eigene Messung als Nulllinie des Diagramms, dann liegt ein großer Teil der anderen Messungen parallel zur Nulllinie. D.h. die Enthalpiewerte der meisten anderen Autoren unterscheiden sich von den unsrigen nur durch einen multiplikativ-konstanten Fehler im Absolutwert, zeigen aber das gleiche relative Verhalten im Verlauf der Enthalpie mit der Temperatur.

3. Für eine gründlichere Diskussion der Meßergebnisse der verschiedenen Autoren ergibt sich zwanglos die Einteilung in drei Gruppen:

- I. Messungen mit stark abweichendem Verhalten und ohne bestimmte Tendenz im relativem Verlauf zur eigenen Messung oder zur Kelley-Formel. (11; 13; 16; 21; 22; 28)
- II. Messungen mit dem ungefähren relativen Verlauf der eigenen Messung und einer negativen Abweichung von KELLEY. (23; 24; 18; 10; 15; 27)

III. Messungen mit dem relativen Verlauf der eigenen Messung und positiven Abweichung von KELLEY.

(12; 19; 25; 20; eigene Messung)

In der nun folgenden Diskussion der einzelnen Autoren sollen nur kurze Angaben über die Meßmethode, die Reinheit der Proben und die Ausdehnung des Meßbereichs gemacht werden. Soweit die Autoren einen analytischen Ausdruck für die Enthalpie angegeben haben, wurde er in die heute übliche Einheit von Joule/g-At umgerechnet und ist in Tab.12 angegeben.

Tabelle 12

$$H_{25}^J = a + bJ + cJ^2 + dJ^3 + eJ^4 \quad (J/g\cdot At)$$

	a	b	c	d	e
Kelley	-607,3	24,058	6,194	-	-
eig.Messg.	-622,0	24,758	4,75	-	-
10.Naccari	-600,5	23,885	5,366	-	-
12.Richards	-629,9	25,059	5,644	-	-
15.Lämmel	-595,4	23,58	9,06	-1,107	1,304
19.Wüst	-628,7	25,059	4,354	-	-
20.Eastman	-620,9	24,698	5,466	-	-
24.Seekamp	-583,6	22,994	15,273	-2,897	2,658
27.Avramescu	-581,6	23,152	4,40	+0,0387	-
			$\cdot 10^{-3}$	$\cdot 10^{-5}$	$\cdot 10^{-8}$

Die Zitate 14 und 17 waren uns nicht zugänglich. Das Zitat 26 behandelt nur die Schmelzwärme des Aluminiums, die in dieser Arbeit nicht diskutiert werden soll.

Gruppe I:

11. LE VERRIER: Mischungsmethode; verwendet stark verunreinigtes Al, findet Umwandlung, die er auf Siliziumbestandteil zurückführt. Meßbereich: 20 - 600°C.
13. TILDEN: Mischungsmethode; 3 Meßpunkte bei 185, 335, 435°C.
16. MAGNUS: Differential-Kalorimeter, 60 l Kalorimeterflüssigkeit, Temperaturdifferenz durch Thermosäule gemessen. Meßpunkte bei 100, 300, 550°C.
21. UMINO: Mischungsmethode, kleine Proben zu 15 g; 1 % verunreinigt; 13 Meßpunkte im ganzen Temperaturbereich.
22. AWBERRY und GRIFFITHS: Mischungsmethode; 5 Meßpunkte im Temperaturbereich von 440 - 650°C.
28. POCHAPSKY: Elektrische Drahtmethode

Gruppe II:

23. LOSANA: Methode von Nernst und Eucken (Primäre Energiezufuhr durch elektrische Wärmeerzeugung), Meßpunkte bei 50°C und 300°C, Al mit 0,18 % Si verunreinigt.
24. SEEKAMP: Primäre Energiezufuhr durch langsame Kathodenstrahlen (Vorschlag von A. Eucken), Wolframwendel im Hohlraum der Probe, Verunreinigungen: 0,21 % Fe, 0,1 % Si.
18. SCHÜBEL: Mischungsmethode; Verunreinigungen 0,15 %; Eichung durch Silberprobe; Meßpunkte bei 100, 300, 400, 500, 600°C.
10. NACCARI: Mischungsmethode; Meßbereich bis 400°C.
27. AVRAMESCU: Drahtmethode, Registrierung durch Schleifenzillographen, sehr große Leistung 1200 A, 30 V.
15. LAMMEL: Mischungsmethode

Gruppe III:

12. RICHARDS: in den verschiedenen Temperaturbereichen verschiedene Meßmethoden: Heißwassermethode (zu der

Probe und der Kalorimeterflüssigkeit wird eine bestimmte Menge heißes Wasser gegeben) Mischungsmethode, Differentialkalorimeter.

19. WÜST: Bunsen'sches Eiskalorimeter; Proben in Quarz eingeschmolzen, Temperaturmessung mit Pt/Pt-Rh-Element, Probengewicht 5 g.

25. SATO: Bunsen'sches Eiskalorimeter; Pt-Pt/Rh-Element; Meßpunkte bei 100, 400, 600°C.

20. EASTMAN: Mischungsmethode.

Betrachten wir die Meßmethoden, die in den verschiedenen Gruppen von den betreffenden Autoren angewandt wurden, so sind bestimmte Zusammenhänge auffallend.

Gruppe I: In dieser Gruppe, in der die stärksten Abweichungen auftreten und sich auch keine systematischen Zusammenhänge finden lassen, wurde vorwiegend mit der Mischungsmethode gearbeitet. Wie schon in der Einleitung S.4 betont, weist diese Methode große Mängel auf, die vor allem in der Unsicherheit der Nachperiode bei der Mischung bestehen. Die Autoren 11 und 21 haben stark verunreinigte Proben benutzt. Auf den Einfluß von Verunreinigungen beim Aluminium, besonders bei höheren Temperaturen, soll hier schon hingewiesen werden (S.Kap.IX). Der Autor 28 benutzt die Drahtmethode für die er eine Genauigkeit von nur $\pm 5\%$ angibt.

Gruppe II: In dieser Gruppe kommen sehr verschiedene Meßmethoden zur Anwendung. - Außer dem Bunsen'schen Eiskalorimeter und der adiabatischen Methode sind hier alle auf S.4 besprochenen Methoden anzutreffen. Die Autoren 23, 24, 18 verweisen auf Verunreinigungen. die größte Abweichung (-6% von der eigenen Messung) zeigt der Autor 27, der die sehr ungenaue Drahtmethode verwendet. Bis auf die Autoren 10 und 27 ist der

relative Verlauf, der dem unsrer eigenen Meßung entspricht, nicht allzu stark ausgeprägt. Die Autoren 18 und 24 finden einen Wendepunkt in der Enthalpiefunktion.

Gruppe III: Die Autoren 25 und 19 verwenden beide das Bunsen'sche Eiskalorimeter. Sie stimmen mit unserer eigenen Messung bei tieferen Temperaturen innerhalb ± 1 %, bei höheren Temperaturen sogar wesentlich besser ($\pm 0,3$ %) überein. Die größeren Abweichungen bei tieferen Temperaturen lassen sich durch folgende Tatsachen erklären.

1. Der relative Fehler der Enthalpie nimmt mit der Temperatur ab, da die Enthalpie mit der Temperatur zunimmt.
2. Die Temperaturskala der Thermoelemente ist bei tieferen Temperaturen unsicherer, da die Thermokraft ebenfalls mit der Temperatur zunimmt und somit der relative Fehler der Temperaturmessung mit der Temperatur abnimmt.

Der Autor 20 (Mischungsmethode) stimmt ebenfalls innerhalb ± 1 % mit unserer Messung überein. Nur nimmt hier die relative Abweichung von 0,1 - 1 % merkwürdigerweise mit der Temperatur zu.

Der Autor 12 zeigt die stärksten Abweichungen innerhalb der Gruppe. Er hat das gleiche relative Verhalten wie (20) nur mit um +2 % höheren Werten.

Zusammenfassend ist zu sagen: Wenn wir von den Messungen 18 und 24 absehen, sind die Messungen mit dem Eiskalorimeter 19 und 25 und unsere eigene Messung die einzigen, die über den ganzen Temperaturbereich befriedigend übereinstimmen.

So können wir, ganz abgesehen von der hohen Meßgenauigkeit unserer Methode, unsere Enthalpiewerte des

Aluminiums als die z.Zt. wahrscheinlichsten ansehen.

Aus unserer Literaturdiskussion ist außerdem hervorgegangen, wie problematisch die von KELLEY angewandte Methode ist, aus vielen Messungen verschiedener Autoren mit verschiedenen Methoden - ohne strenge Kritik an diesen Methoden - einen wahrscheinlichsten Wert durch numerische Mittelwertbildung zu gewinnen.

Der von KELLEY angegebene Absolutfehler von $\pm 0,5\%$ hat höchstens rechnerische, auf keinen Fall jedoch physikalische Bedeutung.

Diskussion der Literatur über die wahre spezifische Wärme des Aluminiums

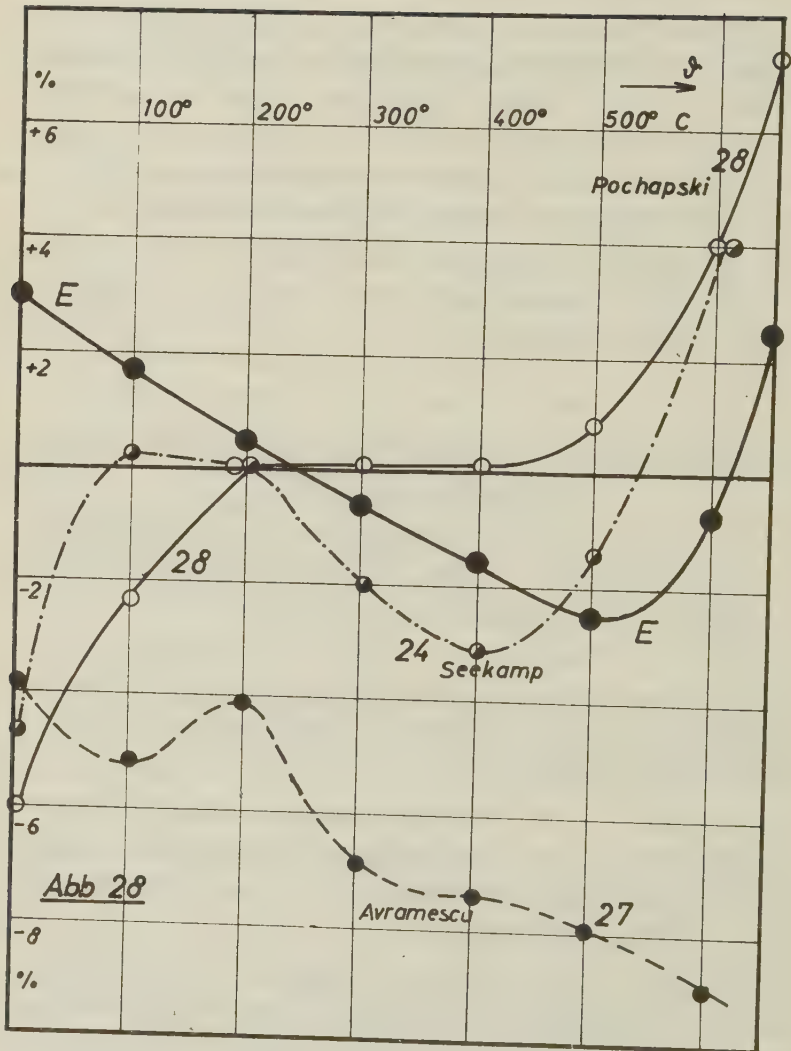
Wir wollen hier nur diejenigen Autoren diskutieren, die die spezifische Wärme in einer direkten Methode als wahre spezifische Wärme gemessen haben.

Abb.28 zeigt wieder die relativen Abweichungen vom Kelley'schen Wert der spezifischen Wärme, für die KELLEY eine lineare Beziehung über den ganzen Temperaturbereich angibt.

Als Methoden finden wir neben unserer neuen adiabatischen Methode nur die ungenaue Drahtmethode (27;28) und die Kathodenstrahlmethode (24), alles Methoden der primären Energiezufuhr.

Die Tatsache, daß die beiden Autoren 27 und 28, die beide die Drahtmethode verwenden, bei 100°C praktisch übereinstimmen, bei 650°C dagegen um 16% voneinander abweichen, beweist erneut die große Unsicherheit dieser Methode.

Der Autor 24 zeigt einen merkwürdigen Verlauf der spezifischen Wärme mit einem Wendepunkt bei 200°C .



Oberhalb dieser Temperatur ist wenigstens qualitative Übereinstimmung mit unserer eigenen Messung zu finden. Der starke Anstieg der spezifischen Wärme oberhalb 400 - 500°C, der im nächsten Kapitel noch gesondert

diskutiert werden soll, wird bei 24; 28 und unserer eigenen Messung gefunden.

In der Kelley'schen Formel wird dieser theoretisch sehr bedeutsame Effekt unterdrückt.

Es soll daher noch einmal auf die Gefahr hingewiesen werden, die in der Verwendung von Kelley-Formeln bei der Behandlung von thermodynamischen Problemen liegt, weil unter Umständen sehr wichtige Effekte in diesen Formeln, die nur ein sehr pauschales Verhalten der spezifischen Wärme wiedergeben können, verloren gehen.

Zusammenfassung:

Die vorstehenden Ausführungen zeigen, daß es nicht besonders sinnvoll gewesen wäre, die Zahl der zum Teil sehr unzuverlässigen Messungen noch weiter zu vermehren. Wir haben daher von vorne herein eine definitive Aussage über den wahrscheinlichsten Wert der Enthalpie und der spezifischen Wärme des Aluminiums angestrebt.

Dies war nur durch folgende Tatsachen möglich:

1. Wir entwickelten die von uns gewählte Methode der adiabatischen Erwärmung in Hinblick auf die größtmögliche Absolutgenauigkeit. Vor allem durch die genaue Untersuchung der adiabatischen Bedingungen erreichten wir dabei eine Absolutgenauigkeit von 0,1 - 0,2 % über den ganzen Temperaturbereich.

2. Die Brauchbarkeit von anderen Methoden wurde von uns kritisch beurteilt. Nach unserer Ansicht kann die Methode des Eiskalorimeters für Enthalpiemessungen als die beste angesehen werden, weil sich nur bei ihr das thermische Gleichgewicht mit Sicherheit einstellt.

3. Im Vergleich zu vielen anderen Metallen ist das Aluminium bezüglich seiner thermodynamischen und elektrischen Eigenschaften besonders gegen Verunreinigungen anfällig. Dies ist auf einen Fehlstellenmechanismus (s.Kap.IX) zurückzuführen, der schon durch den geringsten Anteil von Fremdatomen erheblich gestört werden kann.

Wir verwandten daher das reinste Aluminium, das uns zugänglich war.

Da es erst seit relativ kurzer Zeit möglich ist, Aluminium in großer Reinheit darzustellen, waren vor allem die älteren Autoren vielfach auf verunreinigtes Aluminium angewiesen.

Trotzdem ist nicht anzunehmen, daß die Verunreinigungen bei den zum Teil erheblichen Abweichungen der verschiedenen Autoren eine größere Rolle spielen. Bei Annahme eines Fehlstellenmechanismus treten nämlich die durch Verunreinigung bedingten Abweichungen in der Enthalpie und der spezifischen Wärme erst bei höheren Temperaturen (ca. 100 - 200° unter dem Schmelzpunkt) in Erscheinung.

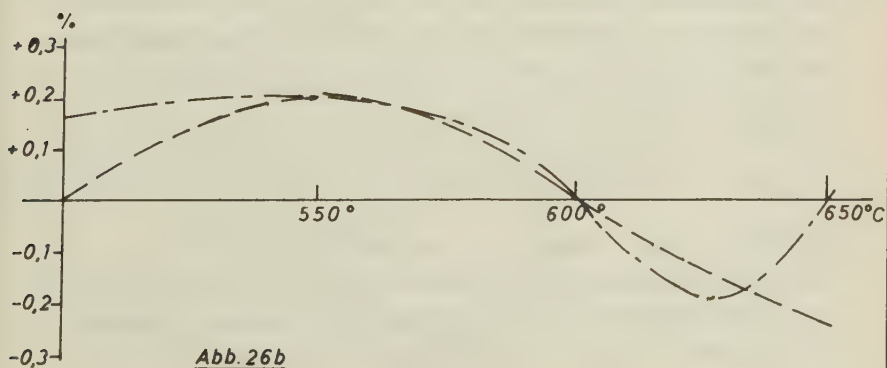
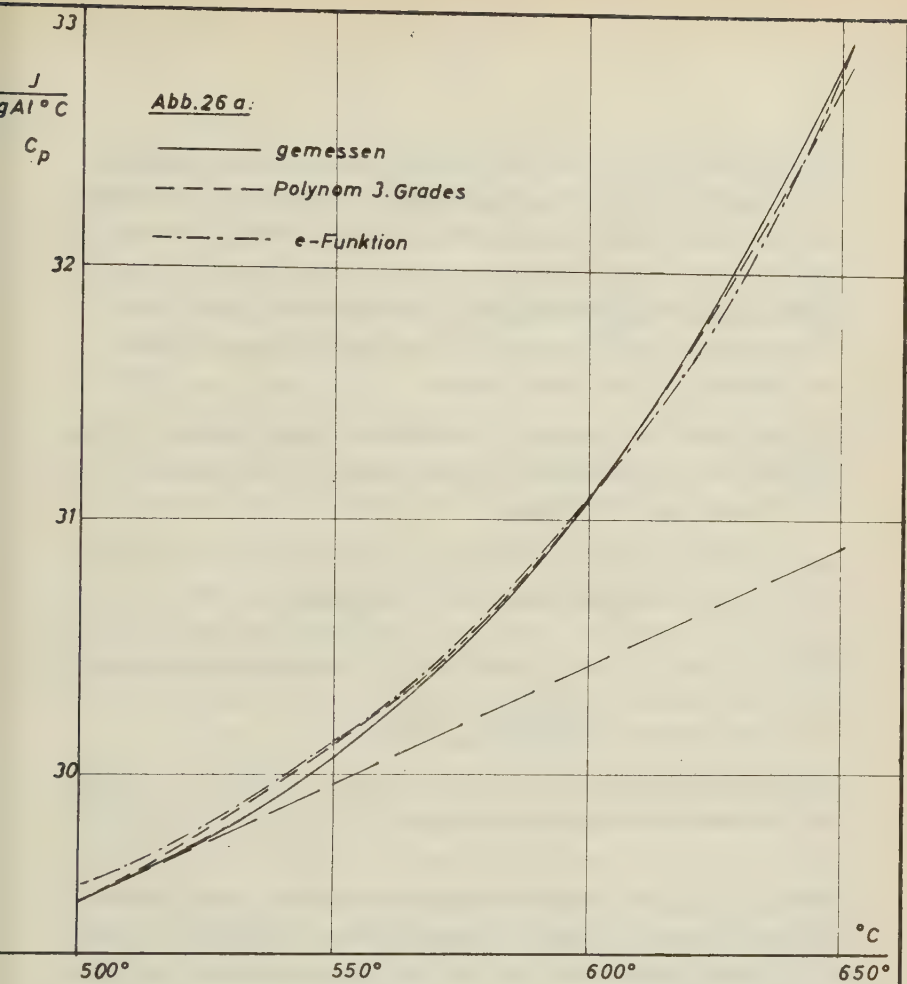
IX. Diskussion der spezifischen Wärme des Aluminiums

1. Formelmäßige Wiedergabe der Ergebnisse:

Wie bei den meisten Metallen zeigt die von uns gemessene spezifische Wärme des Aluminiums über einen größeren Temperaturbereich einen linearen Verlauf, der durch die Formel

$$C_p = 24,758 + 0,950 \cdot 10^{-2} \vartheta \quad (\text{Joule/g.At } ^\circ\text{C})$$

im Temperaturbereich von 100° - 500°C wiedergegeben werden kann (s.Abb.25 u.Tab.9).



In dem Temperaturbereich von 500°C bis zum Schmelzpunkt (658°C) konnten wir einen wesentlich stärkeren Anstieg der spezifischen Wärme beobachten. Es lag nahe, diesen nichtlinearen Anteil der spezifischen Wärme, der am Schmelzpunkt 7 % erreicht, von dem linearen Verlauf der spezifischen Wärme zu trennen und gesondert zu diskutieren.

Für den nichtlinearen Verlauf der spezifischen Wärme bestimmten wir zunächst durch Ausgleichsrechnung ein Polynom 3. Grades

$$C_p = 29,51 + 5,2 \cdot 10^{-3}(T-500) + 1,027 \cdot 10^{-4}(T-500)^2 + 0,727 \cdot 10^{-7}(T-500)^3 \quad (\text{Joule/g.At } ^\circ\text{C})$$

Abb.26 zeigt diese Funktion mit ihren Abweichungen zu den gemessenen C_p -Werten. Sie liegen mit $\pm 0,2$ % nur knapp über der Meßgenauigkeit der C_p -werte.

Verschiedene Autoren haben bei Aluminium die Bildung von Gitterfehlstellen (Schottky-Defekte) gefunden. In diesem Falle müßte die zusätzliche spezifische Wärme ΔC_p , die den nichtlinearen Anteil der spezifischen Wärme C_p angibt, durch einen Exponentialansatz beschreibbar sein. In der Tat war dies innerhalb der Fehlergrenzen von $\pm 0,2$ % möglich und wir können für den nicht linearen Anteil der spezifischen Wärme, den wir fortan als Exzess-Spezifische Wärme ΔC_p bezeichnen wollen die Formel

$$\Delta C_p = \frac{1,701 \cdot 10^{-15}}{T^2} \cdot \exp(-1,916 \cdot 10^{-4}/T) \text{ Joule/gAt}^\circ\text{C}$$

angeben. Abb.26 zeigt die Exponentialfunktion mit ihren Abweichungen zu den gemessenen spezifischen Wärmen. Zu Kontrolle wurde aus der Exponentialfunktion eine Zusatzenthalpie $\Delta H = \int_0^T \Delta C_p \cdot dT$ berechnet und mit

100 J/g.At gemessen. Die Diskrepanz von 3 % erklärt sich aus dem Umstand, daß ΔH im Vergleich zur Gesamtenthalpie H nur sehr klein ist ($\Delta H:H \sim 0,5 \%$).

2. Deutung der Exzess-Spezifischen Wärme durch Fehlstellenmechanismus nach SCHOTTKY und FRENCKEL.

a) Üblicher Ansatz:

Bei der Ableitung der Exzess-Spezifischen Wärme aus der Bildung von Fehlstellen geht man von den folgenden, schwer überprüfbaren Voraussetzungen aus:

1) Es wird angenommen, daß die Fehlstellenentropie nur aus der sogenannten Konfigurationsentropie (ideale Fehlstellenentropie) besteht, die sich nach der BOLTZMANN-Formel zu

$$\Delta S = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (1)$$

berechnet, wenn n die Anzahl der Fehlstellen (z.B. Löcher bei SCHOTTKY-Fehlstellen) bei N Atomen im Gitter ist.

2) Es wird angenommen, daß die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_p gleich ist wie die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_v . D.h. der Einfluß der Fehlstellenbildung auf den Gitteranteil $C_p - C_v$ der spezifischen Wärme wird vernachlässigt.

Unter diesen Voraussetzungen findet man für die Fehlstellenkonzentration α von SCHOTTKY-Defekten, wenn ϵ_0 die Fehlstellenbildungsenergie ist,

$$\alpha = \frac{n}{N_L} = e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (2a)$$

und für die Fehlstellenkonzentration von Frenkeldefekten

$$\alpha = \frac{n}{N_L} = e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} \quad (2b)$$

Die innere Fehlstellenenergie ΔU berechnet sich aus der Fehlstellenkonzentration α zu

$$\Delta U = \epsilon_0 \cdot N_L \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (3a)$$

bzw.

$$\Delta U = \epsilon_0 \cdot N_L \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} \quad (3b)$$

Durch Differentiation nach der Temperatur folgt die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_v zu

$$\Delta C_v = \frac{J \Delta U}{J T} = \frac{\epsilon_0^2 N_L}{k} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (4a)$$

bzw.

$$\Delta C_v = \frac{J \Delta U}{J T} = \frac{\epsilon_0^2 N_L}{2k} \cdot \frac{1}{T^2} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} \quad (4b)$$

Fassen wir die konstanten Größen zusammen, so folgt für die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_v

$$C_v = \frac{A}{T^2} \cdot e^{-\frac{B}{T}} ; \quad A = \frac{\epsilon_0^2}{k} N_L ; \quad B = \frac{\epsilon_0}{k} \quad (5a)$$

bzw.

$$C_v = \frac{A'}{T^2} \cdot e^{-\frac{B'}{T}} ; \quad A' = \frac{\epsilon_0^2}{2k} N_L ; \quad B' = \frac{\epsilon_0}{2k} \quad (5b)$$

Aus Gl.6 ist ersichtlich, daß die Konstanten A und B (bzw. A' und B') nicht voneinander unabhängig sind, da die Konstante B bereits in A enthalten ist. Wir können daher die Fehlstellenbildungsenergie ϵ_0 aus der Konstante B bzw. B' berechnen.

$$\epsilon_0 = k \cdot B \quad (6a) \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_0 = 2k \cdot B' \quad ((b))$$

und unabhängig davon aus dem Quotienten von A und B bzw. A' und B'

$$\epsilon_0 = \frac{1}{N_L} \cdot \frac{A}{B} \quad (7a) \quad \text{bzw.} \quad \epsilon_0 = \frac{1}{N_L} \cdot \frac{A'}{B'} \quad (7b)$$

berechnen.

Tabelle 13

Fehlstellenkonzentrationen am Schmelzpunkt verschiedener Stoffe auf
zwei verschiedene Arten berechnet

S Schottky-Fehlstellen F Frenckel-Fehlstellen

Al	S	$0,644 \cdot 10^{-3}$	$1,154 \cdot 10^{-9}$	$0,557 \cdot 10^6$	eigene Messung
K		$1,0 \cdot 10^{-3}$	$0,692 \cdot 10^{-4}$	14,5	Simmons u. Baluffi
	F	$0,562 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-4}$	16,2	C _p -Daten Carpenter
Na		$0,417 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$	19,0	C _v -Daten Carpenter
	F	$0,441 \cdot 10^{-2}$	$3,24 \cdot 10^{-4}$	13,6	Carpenter
Ag-J	F	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$5,78 \cdot 10^{-5}$	190	Lieser
Ag-Br	F	$4,30 \cdot 10^{-2}$	$2,27 \cdot 10^{-5}$	1890	Christy u. Lawson
		I	II	I/II	

I aus Gl.8 bzw. 9 berechnet

II aus Gl.2 berechnet

Selbst wenn wir die Ungenauigkeit der experimentellen Bestimmung der Konstanten A und B berücksichtigen, so sollten doch die aus B und aus A/B bestimmten Fehlstellenenergien ϵ_0 in der gleichen Größenordnung liegen, wenn wir annehmen, daß der übliche Ansatz die Fehlstellenkonzentration und die Exzess-Spezifische Wärme richtig beschreibt.

Ebenso sollte die Fehlstellenkonzentration α nach zwei verschiedenen Formeln berechnet werden können, entweder direkt gemäß Gl.(2) oder indirekt aus den Gl.(2) und Gl.(4)

$$\alpha = \frac{\Delta C_v \cdot k \cdot T^2}{N_L} \quad (8a) \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{2\Delta C_v \cdot k \cdot T^2}{N_L} \quad (8b)$$

oder in der integrierten Form aus den Gl.(2) und Gl.(3)

$$\alpha = \frac{\int_0^T \Delta C_v \cdot dT}{\epsilon_0 N_L} \quad (9a) \quad \text{bzw.} \quad \alpha = \frac{\int_0^T \Delta C_v \cdot dT}{\epsilon_0 N_L} \quad (9b)$$

wobei

$$\Delta U = \int_0^T \Delta C_v \cdot dT \quad (10)$$

gesetzt wurde.

Bei dem Vergleich der aus (2) und aus (8) bzw. (9) in Tabelle 13 berechneten Fehlstellenkonzentrationen α_{II} und α_I ergab sich nun, daß die aus den verschiedenen Gleichungen berechneten Ergebnisse gleich um mehrere Größenordnungen voneinander abweichen. D.h. unsere Annahme, daß der von den meisten Autoren verwendete Ansatz die Exzess-Spezifische Wärme und die Fehlstellenkonzentration richtig beschreibt, hat sich als falsch erwiesen.

Diese Diskrepanz zwischen Ansatz und Meßergebnissen dürfte nicht allein daraus zu erklären sein, daß die

der Messung schwerer zugänglichen spezifischen Wärmen C_v durch die spezifischen Wärmen C_p ersetzt wurden. Bei denjenigen Atomgittern, in denen sich FRENCKEL-Defekte bilden, ist nämlich keine große Beeinflussung des Gitteranteils $C_p - C_v$ durch die Fehlstellenbildung zu erwarten, da die Kompressibilität und die Ausdehnung durch FRENCKEL-Defekte fast nicht beeinflußt werden. Aus Tabelle 13 ist ersichtlich, daß auch für Ag-J und Ag-Br eine Diskrepanz der Fehlstellenkonzentration von 2-3 Zehnerpotenzen auftritt.

Aus diesem Grunde war es für uns naheliegend, nach einem neuen Ansatz zu suchen, der die Fehlstellenkonzentration α und die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_v für SCHOTTKY- und FRENCKEL-Defekte befriedigend beschreibt.

b) Neuer Ansatz - Einführung der Schwingungsentropie s_0 . SCHOTTKY und WAGNER ¹⁵⁾ geben in ihrer Theorie der Unordnung in festen Phasen einen Beitrag einer Schwingungsentropie zur Fehlstellenentropie an, berücksichtigen ihn aber im weiteren Verlauf ihrer Ableitung nicht mehr, weil sie annehmen, daß dieser Beitrag im Verhältnis zur Konfigurationsentropie der Fehlstellenbildung (ideale Fehlstellenentropie) nur sehr klein sei.

Diese Annahme machen wir nicht und führen deshalb eine Fehlstellenentropie s_0 ein, die durch die Änderung des Atomschwingungsspektrums bei der Bildung einer SCHOTTKY- und FRENCKEL-Fehlstelle bedingt, einen Beitrag zur gesamten Fehlstellenentropie liefern soll. Unter Einführung dieser Fehlstellenentropie s_0 , die wir zur Unterscheidung von der reinen

Konfigurationsentropie Schwingungsentropie nennen wollen, leiten wir die Fehlstellenkonzentration α und die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_V für SCHOTTKY- und FRENCKEL-Defekte ab.

α) Ableitung für SCHOTTKY-Defekte

Bei der Temperatur T seien n Fehlstellen in N Atomen gebildet, $\mathcal{E}_0$ sei die Energie, die für die Bildung einer Fehlstellen aufgewendet werden muß, s_0 die Änderung der Entropie, die durch die Änderung des Schwingungsspektrums bei der Bildung einer Fehlstelle bedingt ist, und α sei die Fehlstellenkonzentration.

Die reine Konfigurationsentropie, die durch die Permutation von n Fehlstellen in N Gitterplätzen gegeben ist, beträgt für ein Grammatom Metall oder Ionenkristall nach der BOLTZMANN-Formel

$$\Delta S_1 = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (11)$$

Ist die Zahl der Fehlstellen n bei der Temperatur T im thermodynamischen Gleichgewicht, dann gilt für die freie Enthalpie der Fehlstellenbildung ΔF die Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} (\Delta U - T \Delta S) = 0 \quad (12)$$

Dabei setzt sich die Fehlstellenentropie ΔS aus der Konfigurationsentropie ΔS_1 und aus der Schwingungsentropie $\Delta S_2 \approx n \cdot s_0$ nach

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 \quad (13)$$

zusammen. Die innere Energie der Fehlstellenbildung ist durch

$$\Delta U = n \cdot \mathcal{E}_0 \quad (14)$$

gegeben. Aus (13) und (14) folgt für ΔF

$$\Delta F = n \cdot \epsilon_0 - T \left(k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)! n!} + n \cdot s_0 \right) \quad (15)$$

Unter Anwendung der STIRLING-Formel können wir schreiben:

$$\Delta F = n \cdot \epsilon_0 - T \left[k \{ N \ln N - (N-n) \ln (N-n) - n \ln n \} + n s_0 \right] \quad (16)$$

Die Differentiation nach n ergibt nach (12) und (15):

$$\epsilon_0 - T \left[k \{ \ln (N-n) - \ln n \} + s_0 \right] = 0 \quad (17)$$

Daraus folgt für die Fehlstellenkonzentration α unter der Bedingung $n \ll N$:

$$\alpha(T) \sim \frac{n}{N} = e^{\frac{s_0}{k}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (18)$$

Für eine erste Näherung, bei der wir s_0 als invariant gegen Temperatur T und Fehlstellenzahl n annehmen, können wir den Fehl Ordnungsgrad als Funktion der Temperatur schreiben

$$\alpha(T) = C \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (19)$$

wobei

$$C = e^{\frac{s_0}{k}}$$

nurmehr eine konstante für das betreffende Metall oder den betreffenden Ionenkristall ist.

Die Anwendung dieser Fehlstellenkonzentration (17) bzw. (18) auf die Berechnung der Exzess-Spezifischen Wärme ergibt zunächst für die Fehlstellenbildungsenergie

$$\Delta U = n \cdot \epsilon_0 = N_L \cdot \epsilon_0 \cdot C \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{kT}} \quad (20)$$

$$\Delta U = \alpha(T) \cdot E_0 \quad (21)$$

wobei $E_0 = N_L \cdot \epsilon_0$ sein soll.

Die Exzess-Spezifische Wärme folgt durch Differentiation nach T

$$\Delta C_v = \frac{J \Delta U}{J T} = \frac{N_L \cdot \epsilon_o^2}{k T^2} \cdot c \cdot e^{-\frac{\epsilon_o}{A T}} \quad (22)$$

$$\Delta C_v = \frac{E_o^2}{R \cdot T^2} \cdot \alpha(T) \quad (23)$$

Die gemessenen Exzess-Spezifische Wärme läßt sich am besten in der Form

$$\Delta C_p = \frac{A}{T^2} \cdot e^{-B/T} \quad (24)$$

wiedergeben. Unter der Annahme, daß die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_p gleich der Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_v ist, lassen sich mit unserem neuen Ansatz die Konstanten A und B auf folgende Weise interpretieren:

$$A = e^{s_o/k} \cdot \frac{N_L \cdot \epsilon_o^2}{k} = e^{s_o/k} \cdot E_o^2/R \quad (25)$$

$$B = \epsilon_o/k = E_o/R \quad (26)$$

$$A/B^2 R = e^{s_o/k} \quad (27)$$

Die Größen ϵ_o , s_o und $\alpha(T)$ lassen sich dann nur aus den Konstanten A und B ableiten:

$$\epsilon_o = k \cdot B \quad (28)$$

$$s_o = k \cdot \ln \frac{A}{B^2 R} \quad (29)$$

$$\alpha(T) = \frac{A}{B^2 R} \cdot e^{-B/T} \quad (30)$$

Durch Einführung der 2. Konstanten s_o haben wir erreicht, daß die ursprüngliche Abhängigkeit der Kon-

stanten A und B aufgehoben ist.

B) Ableitung für FRENCKEL-Defekte

Es seien N normale Gitterpunkte und N' Zwischengitterplätze gegeben, wobei in der Regel $N' > N$ gilt. Es sollen n Atome von den N Gitterplätzen auf die N' verfügbaren Zwischengitterplätze verteilt werden. ξ_0 und s_0 seien wie bei den SCHOTTKY-Defekten definiert. Für das Verhältnis Zwischengitterplätze pro Atomgitterpunkte schreiben wir $N'/N = \beta$. Die Fehlstellenkonzentration bezeichnen wir wieder mit $n/N = \alpha$.

Die Konfigurationsentropie ΔS_1 berechnet sich dann nach der BOLTZMANN-Formel aus der Verteilung der n Fehlstellenatome von N Gitterplätzen auf N' Zwischengitterplätze nach

$$\Delta S_1 = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{(N'-n)!} \quad (31)$$

Als Bedingung für das thermodynamische Gleichgewicht der Fehlstellen gilt wieder

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial n} = 0$$

Dabei ist ΔF in Analogie zu (15) mit (31)

$$\Delta F = n \xi_0 - T \left(k \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N'-n)!} + n \cdot s_0 \right) \quad (32)$$

Unter Anwendung der STIRLING-Formel können wir weiter schreiben

$$\Delta F = n \cdot \xi_0 - T \cdot k \left[N \ln N - N + N' \ln N' - N' - (N-n) \ln (N-n) + N-n - (N'-n) \cdot \ln (N'-n) + N'-n - 2n \cdot \ln n + 2n \right] - T n s_0 .$$

$$\Delta F = n \xi_0 - T k \left[N \cdot \ln N + N' \cdot \ln N' - (N-n) \cdot \ln (N-n) - (N'-n) \cdot \ln (N'-n) - 2n \cdot \ln n \right] - T n s_0 . \quad (33)$$

und nach Differentiation nach n

$$\epsilon_0 - T \cdot k [1 + \ln(N-n) - 2 - 2\ln(n) + 1 + \ln(N'-n)] - Ts_0 = 0$$

$$\epsilon_0 - T \cdot k \cdot \ln \frac{(N-n)(N'-n)}{n^2} - Ts_0 = 0$$

$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{\frac{s_0}{k}} \cdot e^{-\epsilon_0/kT} \quad (34)$$

Mit den Vereinfachungen $n \ll N$; $n \ll N'$ und mit $N' = \beta N$ folgt für den Fehlordnungsgrad

$$\alpha = \frac{n}{N_L} = \sqrt{\beta} \cdot e^{\frac{s_0}{2k}} \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} \quad (35)$$

Wenn wir wieder s_0 als invariant gegen Temperatur und Fehlstellenzahl annahmen, dann können wir den Fehlordnungsgrad $\alpha(T)$ als Funktion der Temperatur schreiben

$$\alpha(T) = \sqrt{\beta} \cdot c' \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} ; c' = e^{\frac{s_0}{2k}} \quad (36)$$

Die Größe β hängt nur von der Gitterstruktur und der Größe der Gitterbausteine ab, sie ist für das betreffende Metall bzw. Ionenkristall eine konstante.

Die Anwendung des obigen Ergebnisses auf die Berechnung der Exzess-Spezifischen Wärme ergibt zunächst für die innere Fehlstellenenergie

$$\Delta U = n \cdot \epsilon_0 = N_L \cdot \epsilon_0 \sqrt{\beta} \cdot c' \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} = \alpha(T) \cdot E_0 \quad (37)$$

Die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_V folgt dann durch Differentiation nach T

$$\Delta C_V = \frac{J \Delta U}{J T} = \frac{N_L \cdot \epsilon_0^2}{2kT^2} \cdot \sqrt{\beta} \cdot c' \cdot e^{-\frac{\epsilon_0}{2kT}} = \frac{E_0^2}{2RT^2} \alpha(T) \quad (38)$$

Wenn die Meßergebnisse wieder in der Form

$$\Delta C_p = \frac{A'}{T^2} \cdot e^{-B'/T} \quad (39)$$

gegeben sind, dann lassen sich unter der Voraussetzung, daß $\Delta C_p \sim \Delta C_v$, die bei FRENCKEL-Defekten mit größerer Sicherheit zutrifft (s.S.101), die Konstanten A' und B' auf die folgende Weise interpretieren:

$$A' = \sqrt{\beta} \cdot e^{\frac{\epsilon_0}{2k}} \cdot \frac{\epsilon_0^2 \cdot N_1}{2k} = \sqrt{\beta} \cdot e^{\frac{\epsilon_0}{2k}} \cdot \frac{E_0^2}{2R} \quad (40)$$

$$B' = \epsilon_0 / 2k = E_0 / 2R \quad (41)$$

$$\frac{A'}{B'^{1/2} \cdot R} = 2 \cdot \sqrt{\beta} \cdot e^{\frac{\epsilon_0}{2k}} \quad (42)$$

Die Berechnung der Größen ϵ_0 , s_0 und $\alpha(T)$ geschieht dann nach den Formeln:

$$\epsilon_0 = 2k \cdot B' \quad (43)$$

$$s_0 = 2k \cdot \ln \left(\frac{A'}{B'^{1/2} R} \cdot \frac{1}{2\sqrt{\beta}} \right) \quad (44)$$

$$\alpha(T) = \frac{A'}{2B'^{1/2} R} \cdot e^{-B'/T} \quad (45)$$

c) Prüfung der neuen Ansätze durch Berechnung von Konfigurationsentropie und Schwingungsentropie

Für eine nähere Prüfung unserer Ansätze ist es zweckmäßig, die Konfigurationsentropie ΔS_1 und die Schwingungsentropie ΔS_2 für verschiedene Stoffe zu berechnen und miteinander zu vergleichen. Dazu sollen zunächst die Formeln für SCHOTTKY- und FRENCKEL-Defekte abgeleitet werden. Zur Kontrolle soll unabhängig von diesen Berechnung die gesamte Fehlstellenentropie ΔS

berechnet werden.

α) Ableitung für SCHOTTKY-Defekte

1. Konfigurationsentropie ΔS_1 :

$$\Delta S_1 = k \cdot \ln \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (11)$$

Unter Anwendung der STIRLING-Formel mit $n/N = \alpha$ und $k \cdot N = R$ können wir umformen:

$$\Delta S_1 = R [\ln N - (1-\alpha) \{ \ln(1-\alpha) + \ln N \} - \alpha (\ln \alpha + \ln N)]$$

$$\Delta S_1 = R [-\ln(1-\alpha) + \alpha \ln(1-\alpha) - \alpha \ln \alpha]$$

$$\Delta S_1 = R [(\alpha-1) \cdot \ln(1-\alpha) - \alpha \ln \alpha]$$

Für $\alpha \ll 1$ können wir $\ln(1-\alpha)$ in die Reihe

$$\ln(1-\alpha) = -\alpha - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3} \dots$$

entwickeln und außerdem Glieder mit α^2 vernachlässigen. Mit diesen Vereinfachungen berechnen wir die Konfigurationsentropie ΔS_1 zu

$$\begin{aligned} \Delta S_1 &= R [(\alpha-1) \left(-\alpha - \frac{\alpha^2}{2} \dots \right) - \alpha \ln \alpha] \\ \Delta S_1 &= R \cdot \alpha [1 - \ln \alpha] \end{aligned} \quad (46)$$

Für $\ln \alpha$ ist -7 ein durchschnittlicher Wert wenn wir $\alpha = 10^{-3}$ annehmen. Dann bekommt ΔS_1 die Größenordnung von $10^{-2} R = 2 \cdot 10^{-2} \text{ Cl.}$

2. Schwingungsentropie ΔS_2 :

Definitionsgemäß ist ΔS_2

$$\Delta S_2 = n \cdot s_0 = \alpha(T) \cdot N_L \cdot s_0 \quad (47)$$

Aus Gl.(18) folgt durch Logarithmierung:

$$\frac{s_0}{k} = \ln \alpha + \frac{\epsilon_0}{kT}; \quad s_0 = k \left[\ln \alpha + \frac{\epsilon_0}{kT} \right] \quad (48)$$

Wir können jetzt s_0 eliminieren und erhalten für ΔS_2 :

$$\Delta S_2 = R \cdot \alpha(T) \left(\frac{\epsilon_0}{kT} + \ln \alpha \right) \quad (49)$$

Für die gesamte Fehlstellenentropie folgt aus den Gl.(46) und (49)

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = R \cdot \alpha(T) \left(1 - \ln \alpha + \frac{\epsilon_0}{kT} + \ln \alpha \right)$$

$$\Delta S = R \cdot \alpha(T) \left(\frac{\epsilon_0}{kT} + 1 \right) \quad (50)$$

Zur Kontrolle berechnen wir die Fehlstellenentropie ΔS direkt aus der Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_v

$$\Delta S(T) = \int_0^T \frac{\Delta C_v}{T} dT = \int_0^T \frac{A}{T^3} \cdot e^{-B/T} dT = \frac{A}{B^2} \cdot e^{-B/T} \left(\frac{B}{T} + 1 \right) \quad (51)$$

Mit Gl. (30) für $\alpha(T)$ und Gl.(28) für B finden wir

$$\Delta S = R \cdot \alpha(T) \left(\frac{\epsilon_0}{kT} + 1 \right) \quad (52)$$

Trotz der Vereinfachung bei der Ableitung von ΔS_1 (46) finden wir wieder das gleiche Ergebnis wie aus (50): Die Fehlstellenentropie ΔS setzt sich additiv aus der idealen Fehlstellenentropie ΔS_1 und der Schwingungsentropie ΔS_2 zusammen.

B) Ableitung für FRENCKEL-Defekte

1. Konfigurationsentropie ΔS_1 :

$$\Delta S_1 = k \cdot \ln \frac{N!}{n!(N-n)!} \cdot \frac{N'!}{n!(N'-n)!} \quad (31)$$

Unter Anwendung der STIRLING-Formel mit $n/N = \alpha$, $N'/N = \beta$ und $k \cdot N = R$ können wir umformen:

$$\Delta S_1 = k [N \ln N + N' \ln N' - (N-n) \ln (N-n) - (N'-n) \ln (N'-n) - 2n \ln n]$$

$$\Delta S_1 = R \left[\ln N + \beta \ln \beta N - (1-\alpha) \left\{ \ln (1-\alpha) + \ln N \right\} - (\beta-\alpha) \cdot \left\{ \ln (\beta-\alpha) + \ln N \right\} - 2\alpha (\ln \alpha + \ln N) \right]$$

$$\Delta S_1 = R [\beta \ln \beta + (\alpha-1) \ln (\alpha-1) + (\alpha-\beta) \ln (\beta-\alpha) - 2\alpha \ln \alpha]$$

Entwickeln wir wieder $\ln(1-\alpha)$ in eine Reihe und vernachlässigen Glieder mit α^2 , dann können wir weiter schreiben:

$$\Delta S_1 = R [\beta \ln \beta + \alpha + (\alpha-\beta) \left(-\frac{\alpha}{\beta} + \ln \beta \right) - 2\alpha \ln \alpha]$$

$$\Delta S_1 = 2R\alpha(T) \left(1 - \ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} \right) \quad (53)$$

Die Konfigurationsentropie ΔS_1 hängt hier nicht nur von der Fehlstellenkonzentration α , sondern auch noch von dem Anteil an Zwischengitterplätzen pro Atom β ab.

2. Schwingungsentropie ΔS_2

ΔS_2 ist definitionsgemäß

$$\Delta S_2 = n \cdot s_0 = \alpha(T) \cdot N_L \cdot s_0 \quad (54)$$

Aus Gl.(35) folgt durch Logarithmierung

$$\ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} = \frac{s_0}{2k} - \frac{\epsilon_0}{2kT} \quad (55)$$

$$s_0 = 2k \left(\ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} + \frac{\epsilon_0}{2kT} \right) \quad (56)$$

Wir können jetzt s_0 eliminieren und erhalten für ΔS_2

$$\Delta S_2 = 2R\alpha(T) \left(\frac{\epsilon_0}{2kT} + \ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} \right) \quad (57)$$

Die gesamte Fehlstellenentropie ΔS berechnet sich aus Gl.(53) und (57) zu

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 2R\alpha(T)(1 - \ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}} + \frac{\epsilon_0}{2kT} + \ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}})$$

$$\Delta S = 2R\alpha(T)(\frac{\epsilon_0}{2kT} + 1) \quad (58)$$

Zur Kontrolle berechnen wir wieder die Gesamtentropie ΔS aus der Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_v

$$\Delta S = \int_0^T \frac{\Delta C_v}{T} dT = \int_0^T \frac{A'}{T^3} e^{-B'/T} dT = \frac{A'}{B'^2} e^{-\frac{B'}{T}} (\frac{B'}{T} + 1) \quad (59)$$

Mit Gl.(45) für α und Gl.(41) für B' finden wir

$$\Delta S = 2R\alpha(T)(\frac{\epsilon_0}{2kT} + 1) \quad (60)$$

Auch hier finden wir trotz Vereinfachung bei der Ableitung der Konfigurationsentropie ΔS_1 gemäß Gl.(53) das gleiche Ergebnis wie bei (58).

Aus den Gl.(46) und (49) folgt für das Verhältnis der beiden Entropieanteile ΔS_1 und ΔS_2 bei SCHOTTKY-Defekten

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{1 - \ln \alpha}{\frac{\epsilon_0}{kT} + \ln \alpha} = \frac{1 - \frac{\epsilon_0}{kT} + \frac{\epsilon_0}{kT}}{\frac{\epsilon_0}{kT} + \frac{\epsilon_0}{kT} - \frac{\epsilon_0}{kT}} = \frac{k}{s_0} + \frac{\epsilon_0}{s_0 T} - 1 \quad (61)$$

Desgleichen folgt für FRENCKEL-Defekte aus den Gl.(53) und (57)

$$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = \frac{1 - \ln \frac{\alpha}{\sqrt{\beta}}}{\frac{\epsilon_0}{2kT} + \ln \alpha} = \frac{1 - \frac{\epsilon_0}{2kT} + \frac{\epsilon_0}{2kT}}{\frac{\epsilon_0}{2kT} + \frac{\epsilon_0}{2kT} - \frac{\epsilon_0}{2kT}} = \frac{2k}{s_0} + \frac{\epsilon_0}{s_0 T} - 1 \quad (62)$$

Aus den Gl.(61) und (62) ist ersichtlich, daß das Verhältnis $\Delta S_1 : \Delta S_2$ mit der absoluten Temperatur abnimmt, d.h. die Schwingungsentropie ΔS_2 tritt bei höheren Temperaturen stärker in Erscheinung. Aus diesem Grunde dürfen wir erwarten, daß das Verhältnis $\Delta S_1 : \Delta S_2$, am Schmelzpunkt der betreffenden Stoffe berechnet, bei den höher schmelzenden Stoffen (z.B. Al, Ag-Br) niedriger als bei den tiefer schmelzenden Stoffen (z.B. Na, K) ausfallen wird.

Für Al haben wir für 500°C das Verhältnis $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = 0,96$, am Schmelzpunkt dagegen nur noch $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = 0,63$ berechnet.

Für Ag-Br wird bei einer vergleichbaren Temperatur von 300°C $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = 1,46$ am Schmelzpunkt (420°C) sinkt der Wert auf $\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2} = 1,05$.

d) Auswertung der Meßdaten verschiedener Autoren

In Tabelle 14 sind alle aus unseren neuen Ansätzen abgeleiteten Daten niedergelegt. Als Bezugstemperatur wurde für die meisten Stoffe der Schmelzpunkt, nur für Ag-J der Umwandlungspunkt des α -Ag-J gewählt.

1. Aluminium

Trotz der hohen Meßgenauigkeit der von uns gemessenen spezifischen Wärme des Aluminiums sind die in Reihe 1 (Tab.14) angegebenen Daten als ziemlich ungenau anzusehen. Dafür liegen folgende Gründe vor:

a) Der gemessene Fehlstelleneffekt ist mit $\Delta C_p / C_p$ maximal 7 % am Schmelzpunkt nur klein. Außerdem konnte die exponentielle Ausgleichsrechnung nur über den kleinen Temperaturbereich von 150°C gemacht werden, so daß daraus eine weitere Unsicherheit der Konstanten A und B resultiert.

b) Nehmen wir für das Aluminium SCHOTTKY-Fehlstellen an, dann wirkt sich die Fehlstellenbildung auch bei der Ausdehnung und der Kompressibilität des Metalls aus. Wir können daher nicht annehmen, daß $C_p - C_v$ bei höheren Temperaturen noch einem linearen Ansatz gehorcht, bei dem $\Delta C_p = \Delta C_v$ sein müßte, sondern wir müssen damit rechnen, daß ein Teil der gemessenen Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_p in der Größe $C_p - C_v$ enthalten ist. Es gilt dann nicht mehr $\Delta C_p = \Delta C_v$, sondern, wenn wir formal die Größe $(C_p - C_v)$ ein-

Tabelle 14

	β	S_{pkt}	ϵ_0	s_0	ΔS	ΔS_1	ΔS_2	$\frac{\Delta S_1}{\Delta S_2}$	α	$\frac{\Delta S}{S}$	$\frac{\Delta H}{H}$	$\frac{\Delta C_p}{C_p}$	
Al (S)	-	931 ^Q	1,653 0,77	13,23 2,68	0,116 0,088	0,045 0,066	0,071 0,022	0,63 2,9	0,064 % 0,1 %	0,185 % 0,14 %	0,58 % 0,42 %	7,0 % 2,3 %	(1) (2)
K (F)	3 1	335 ⁰	0,46	4,4 5,58	0,837 0,837	0,630 0,577	0,207 0,260	3,0 2,2	0,56 %	1,27 %	-	21 %	(3)
	3 1		0,487	4,85 5,89	0,655 0,655	0,487 0,450	0,168 0,205	2,9 2,2	0,42 %	1,0 %	-	-	(4)
Na (F)	3 1	370 ⁰	0,513	4,1 5,22	0,662 0,662	0,513 0,470	0,149 0,192	3,4 2,5	0,44 %	1,2 %	-	15 %	(5)
Ag-J (F)	42 1	413 ⁰	0,70	6,74 10,5	1,96 1,96	1,34 1,01	0,62 0,95	2,2 1,1	1,1 %	1,6 %	-	30 %	(6)
Ag-Br(F)	42 1	693 ⁰	1,28	11,3 15,1	8,33 8,33	4,29 2,97	4,04 5,36	1,1 0,55	4,3 %	5,3 %	-	170 %	(7)
		⁰ K	eV	k	Joule/g-At. °C								

k = Boltzmannkonstante

S Schottky-Defekte

F Frenckel-Defekte

Quellen für die berechneten Größen:

(1) eigene C_p -Messungen(2) und nach Simmons u. Balutski^{16,17)}(3) C_p -Messungen von Carpenter¹⁹⁾(4) C_v -Messungen von Carpenter(5) C_p -Messungen von Carpenter(6) C_p -Messungen von Lieser²⁰⁾(7) C_p -Messungen von Christy u. Lawson²¹⁾

führen, die Beziehung

$$\Delta C_p = \Delta C_v + \Delta(C_p - C_v) \quad (63)$$

Die Exzessgröße $\Delta(C_p - C_v)$ wird nur von dem Fehlstellenmechanismus abhängen.

Für $C_p - C_v$, gilt die GRÜNEISEN-Gleichung

$$C_p - C_v = V_0 \cdot \frac{\alpha^2}{\chi} \cdot T \quad (64)$$

wenn V_0 das Molvolumen, α der Ausdehnungskoeffizient und χ die Kompressibilität des betreffenden Festkörpers ist.

Es dürfte schwer fallen, die Exzessgrößen der Kompressibilität χ und des Ausdehnungskoeffizienten α zu berechnen. So können quantitative Aussagen über $\Delta(C_p - C_v)$ nur aus zuverlässigen Hochtemperaturdaten von α und χ gemacht werden, die leider noch nicht vorliegen.

Jedenfalls ist sicher anzunehmen, daß aus der Annahme $\Delta C_p = \Delta C_v$ eine größere Unsicherheit resultiert, als aus der Messung von ΔC_p , was bei der Diskussion der von uns abgeleiteten Konstanten $\mathcal{E}_0$ und s_0 berücksichtigt werden muß.

Einen ungefähren Überblick über den Fehler, der durch die Annahme $\Delta C_p = \Delta C_v$ eingeführt wird, gibt eine Überprüfung der Meßdaten von SIMMONS und BALUFFI¹⁶⁾. Die Autoren haben den spezifischen Widerstand des Aluminiums bis zum Schmelzpunkt gemessen und dabei einen exponentiell mit der Temperatur ansteigenden Exzess-Widerstand $\Delta \rho$ gefunden, für den sie

$$\Delta \rho = 4,4 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-0,77/kT) \quad (\text{Ohm.cm})$$

angeben. Sie führen diesen Anstieg ebenfalls auf SCHOTTKY-Defekte zurück und geben die Fehlstellen-

aktivierungsenergie mit $\mathcal{E}_0 = 0,77$ eV an. Unabhängig von den Widerstandsmessungen haben sie die Fehlstellenkonzentration des Aluminiums am Schmelzpunkt ¹⁷⁾ zu $\alpha = 10^{-3}$ bestimmt.

Ausgehend von diesen Daten haben wir nach Gl.23, S.104 eine Exzess-Spezifische Wärme von $\Delta C_v = 0,713$ J/gAt^{°C} berechnet. Für die innere Exzess-Energie folgt aus Gl.(21) $\Delta U = 74,5$ J/g.At.

Vergleichen wir diese Werte mit den von uns gemessenen Größen

$$\Delta C_p = 1,99 \text{ J/g.At } ^\circ\text{C} \quad \text{und} \quad \Delta H = 103,0 \text{ J/g.At.}$$

so folgt mit Gl.(73)

$$\Delta(C_p - C_v) = 1,28 \text{ J/g.At } ^\circ\text{C} \quad \text{und} \quad \int_0^T \Delta(C_p - C_v) dT = 28,5 \text{ J/gAt.}$$

Danach würde auf den durch die Kompressibilität und den Ausdehnungskoeffizienten bedingten Anteil von ΔC_p 64 %, auf den Anteil der Fehlstellenbildungsenthalpie ΔH dagegen nur 28 % fallen. Beide Angaben gelten für den Schmelzpunkt des Aluminiums. Die Größenordnungen sind plausibel, wenn man berücksichtigt, das $C_p - C_v$ am Schmelzpunkt schon mit dem beträchtlichen Anteil von 16 % zur spezifischen Wärme C_p beiträgt. Trotzdem haben die Werte für die Exzessgrößen $\Delta(C_p - C_v)$ keinerlei Anspruch auf Gültigkeit, sondern sie sollen nur zur Orientierung dienen.

Aus den Daten $\mathcal{E}_0$ und $\alpha(T)$ von SIMMONS und BALUFFI haben wir dann die Größen s_0 , ΔS_1 , ΔS_2 und $\Delta S_1/\Delta S_2$ abgeleitet und in Tabelle 14 mit angegeben. Vergleichen wir diese Größen mit denen der übrigen Metalle und Ionenkristalle, dann dürften die richtigen Werte für $\mathcal{E}_0$ und s_0 zwischen den aus unserer eigenen Messung ($\mathcal{E}_0 = 1,635$ eV; $s_0 = 13,23$ k) und den aus Daten von SIMMONS und BALUFFI berechneten ($\mathcal{E}_0 = 0,77$ eV; $s_0 = 2,68$ k) Werten liegen, wenn wir gewisse systematische Zusammenhänge

bei ξ_0 und s_0 von verschiedenen Stoffen annehmen. POCHAPSKY¹⁸⁾ und BORELIUS¹⁴⁾ geben für die Fehlstellenbildungsenergie des Aluminium die Werte $\xi_0 = 1,17$ eV (POCHAPSKY) und $\xi_0 = 0,56$ eV (BORELIUS) an.

POCHAPSKY stützt sich dabei auf seine sehr unzuverlässigen C_p -Messungen nach der Drahtmethode (s.S.93). Die Fehlstellenbildungsenergie wurde vermutlich aus der Temperaturabhängigkeit der Exzess-Spezifischen Wärme berechnet.

BORELIUS geht bei seiner Berechnung der Fehlstellen-Bildungsenergie von einer von KELLEY angegebenen linearen (!) ausgeglichenen Formel für C_p aus (s.S.86 ff).

Leider konnten wir der Arbeit nicht entnehmen, wie aus diesem linearen Verlauf der spezifischen Wärme (bzw. quadratischen Verlauf der Enthalpie) sogar zwei (!) sich überlagernde Exponentialfunktionen abgeleitet wurden. Zudem gibt die KELLEY-Formel den wahren Verlauf von C_p keineswegs richtig wieder.

2. Kalium

Für Kalium hat CARPENTER¹⁹⁾ C_p und C_v -Daten angegeben. Wir haben s_0 , ΔS_1 , ΔS_2 , $\Delta S_1/\Delta S_2$ für beide Meßreihen ausgewertet und dabei keine wesentlichen Unterschiede festgestellt. Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn wir berücksichtigen, daß sich bei der Bildung von FRENCKEL-Defekten die Kompressibilität, der Ausdehnungskoeffizient und das Molvolumen und damit $C_p - C_v$ nicht wesentlich ändern. Die Zahl der Zwischengitterplätze/Atom ist bei Kalium 3/Atom, wenn wir die Tetraederlücken im k.r.z.Gitter des K als die möglichen Zwischengitterplätze annehmen. Um den Einfluß der Konstante β auf die übrigen Großen

beurteilen zu können, haben wir die Auswertung auch mit $\beta = 1$ vorgenommen. s_0 und $\Delta S_1/\Delta S_2$ haben sich bei der Änderung von β von 3 auf 1 um 27 % vergrößert. bzw. verkleinert.

3. Natrium

Für Natrium hat CARPENTER¹⁹⁾ nur C_p -Daten angegeben. Auch hier haben wir die Größen s_0 , ΔS_1 , ΔS_2 und $\Delta S_1/\Delta S_2$ für $\beta = 3$ und $\beta = 1$ berechnet. Im wesentlichen ergaben sich die gleichen Werte wie bei Kalium.

4. Silberjodid

C_p -Daten für Ag-J haben wir einer Arbeit von LIESER²⁰⁾ entnommen. Wegen des großen Unterschieds der Ionenradien von Ag und J wird die Zahl der Zwischengitterplätze wesentlich größer als bei Na und K sein. JOST¹⁵⁾ gibt als Wert für β 42 an. Führen wir die Berechnungen für $\beta = 1$ aus, so ergibt sich für s_0 ein um ca. 50 % höherer für das Verhältnis $\Delta S_1/\Delta S_2$ ein um ca. 50 % tieferer Wert. Verfolgen wir systematische Zusammenhänge in Tab.14, dann sehen wir, daß sich die aus $\beta = 42$ berechneten Größen viel müheloser einordnen, als die aus dem physikalisch nicht sinnvollen $\beta = 1$ folgenden Größen.

5. Silberbromid

Die Meßdaten stammen von CHRISTY und LAWSON²¹⁾. Auch hier führten wir die Berechnungen für $\beta = 42$ (in Analogie zu Ag-J) und $\beta = 1$ durch. Das im Vergleich zu Ag-J und den anderen Stoffen kleine Verhältnis $\Delta S_1/\Delta S_2$ ist wohl auf den im Vergleich zu den anderen Stoffen hohen Schmelzpunkt des Ag-Br zurückzuführen (s.Gl.(62), S.111)

e) Zusammenfassung

Zusammenfassend können wir feststellen, daß die zunächst triviale Einführung der Zusatzkonstanten s_0 und die Aufhebung der Abhängigkeit von A und B an Hand der leider noch recht spärlichen experimentellen Unterlagen doch zu einigen interessanten Ergebnissen führt.

Für Metalle und Ionenkristalle folgen für die Fehlstellenbildungsenergie $\mathcal{E}_0$ Werte in der gleichen Größenordnung von $\mathcal{E}_0 = 1$ eV, desgleichen für die Schwingungsentropie s_0 Werte in der Größenordnung von $s_0 = 5$ k (k = Boltzmannkonstante).

Für das Verhältnis von Konfigurationsentropie zu Schwingungsentropie der Fehlstellenbildung ergibt sich für alle diskutierten Stoffe das Verhältnis 2-3.

Außerdem ist noch bemerkenswert, daß der Beitrag der Fehlstellenentropie zur Gesamtentropie $\Delta S/S$, ebenso wie der Beitrag der Fehlstellenenthalpie zur Gesamtenthalpie $\Delta H/H$ in der gleichen Größenordnung wie die Fehlstellenkonzentration α (Beitrag der Fehlstellen zu den normalen Gitteratomen) liegen. Dabei variieren die α -Werte um 2 Größenordnungen von $6 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-2}$.

Für eine genauere Erforschung der Fehlstellenbildung in Hinblick auf die spezifische Wärme sind neben sehr genauen C_p -Daten unbedingt Hochtemperaturdaten für die Kompressibilität, den Ausdehnungskoeffizienten und das Molvolumen zur Umrechnung von C_p in C_v erforderlich. Bei FRENCKEL-Defekten muß außerdem noch eine genaue Bestimmung der Zahl der möglichen Zwischengitterplätze mit Hilfe der Strukturanalyse erfolgen.

3. Analyse der spezifischen Wärme C_p des Aluminiums

a) Temperaturbereich $100^\circ - 500^\circ\text{C}$

Im folgenden wollen wir noch die verschiedenen Beiträge zur spezifischen Wärme C_p des Aluminiums näher betrachten.

Dazu führen wir in Tabelle 15, Spalte I die gemessene spezifische Wärme C_p an. In Spalte II haben wir den Beitrag der Metallelektronen zur spezifischen Wärme gemäß $C_{el} = 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot T$ nach KOK und KEESON ²²⁾ berechnet und in Spalte III von C_p subtrahiert.

In Spalte IV wurde von uns der Gitteranteil der spezifischen Wärme $C_p - C_v$ berechnet. wir wählten dazu nicht die Grüneisengleichung

$$C_p - C_v = V_0 \cdot \frac{\alpha^2}{K} \cdot T$$

da uns keine Hochtemperaturdaten von α , K und V_0 zur Verfügung standen, sondern wir begnügten uns mit der Formel von NERNST-LINDEMANN, die zur ungefähren Abschätzung der Größe $C_p - C_v$ behelfsmäßig verwendet werden kann:

$$C_p - C_v = 0,0214 C_p^2 \cdot T / T_s \quad (\text{cal/g } ^\circ\text{C}) = 5,488 \cdot 10^{-6} C_p^2 \cdot T \quad (\text{Joule/g.At } ^\circ\text{C})$$

mit $T_s = 658,5^\circ\text{C}$.

Spalte V wurde durch Subtraktion von Spalte III und IV gebildet, wobei der reine Schwingungsanteil der spezifischen Wärme resultiert.

Diesen Anteil $C_v - C_{el}$ haben wir in Spalte VI mit dem Wert der EINSTEIN'schen Theorie der spezifischen Wärme verglichen. Unsere $C_v - C_{el}$ -Werte liegen um etwa $1 \text{ J/g.At } ^\circ\text{C}$ über den Werten der EINSTEIN'schen Theorie ($C_v(E)$). Der klassische Wert $C_v = 3R$, der sich bei voll angeregten harmonischen Gitterschwin-

Tabelle 15

θ	I C_p	II C_{el}	III $C_p - C_{el}$	IV $(C - C_v)$	V $C_v - C_{el}$	VI $C_v (E)$	VII $(C_p - C_v)/C_p$	VIII C_{el}/C_p
100	25,71	0,38	25,33	1,35	23,98	23,0	5,0%	1,5%
200	26,65	0,48	26,17	1,85	24,32		7,0%	1,8%
300	27,61	0,58	27,03	2,40	24,63		8,7%	2,1%
400	28,56	0,68	27,88	3,00	24,88		10,5%	2,4%
500	29,51	0,78	28,73	3,69	25,04	24,3	12,5%	2,7%
$0^\circ C$	Joule/g-At. $0^\circ C$							

Tabelle 16

	I C_p	II C_p	III $C_p - C_p$	IV C_{el}	V $(C_p - C_v)$	VI $(C_p - C_p - C_v + C_v)$	VII $(C_p - C_v)$	VIII C_v	IX $C_p - C_v$	X $\frac{C_p - C_v}{C_p - C_v}$	XI $\frac{(C_p - C_v)}{C_p - C_p}$	XII $(C_v - C_v - C_{el})$
500	29,51	0,00	29,51	0,78	3,69	3,69	0,0	0,162	-0,162		12,5%	25,04
550	30,06	0,03	29,98	0,83	4,07	4,07	0,01	0,304	-0,22		13,7%	25,08
600	31,13	0,68	30,45	0,89	4,44	4,44	0,19	0,470	0,21	4,5	15,2%	25,12
650	32,32	1,39	30,93	0,94	4,85	4,85	0,57	0,710	1,28	23	19,8%	25,14
700	33,54	2,32	31,02	0,95	5,74	5,74	0,83	0,772	1,55	27	20,8%	
$0^\circ C$	Joule/g-At. $0^\circ C$								Joule/g-At. $0^\circ C$			

gungen ergibt, wird von uns bei etwa 400°C erreicht.

In den Spalten VII und VIII ist der prozentuale Anteil des Gitterbeitrags $C_p - C_v$ und der Elektronenwärme C_{el} zur spezifischen Wärme C_p angegeben. Der Beitrag durch Fehlstellenbildung spielt bis zu der Temperatur von 500°C praktisch noch keine Rolle.

b) Temperaturbereich $500^{\circ} - 658,5^{\circ}\text{C}$ (Schmelzpunkt)

In Tabelle 16 sind die Beiträge der spezifischen Wärme des Aluminiums bei höheren Temperaturen bis zum Schmelzpunkt zusammengefaßt.

Spalte I gibt die gemessenen C_p -Werte, Spalte II die aus dem exponentiellen Zusatzglied abgeleitete Exzess-Spezifische Wärme ΔC_p an. In Spalte III wurde die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_p von der spezifischen Wärme C_p abgetrennt. Es resultiert die spezifische Wärme C_p (linear), wie sie ohne Fehlstellenbildung verlaufen würde. In Spalte IV ist wieder der Beitrag der Metallelektronen C_{el} angegeben.

Die Werte für den Gitteranteil $C_p - C_v$ wurden in Spalte V zunächst mit den C_p -Daten aus Spalte I nach NERNST-LINDEMANN berechnet. In diesen Werten ist demnach noch der Einfluß der Fehlstellenbildung auf den Gitteranteil $C_p - C_v$ der spezifischen Wärme enthalten.

In Spalte VI wurde der Gitteranteil $C_p - C_v$ mit den Daten aus Spalte III noch einmal nach NERNST-LINDEMANN berechnet. In diesem Fall ist in $C_p - C_v$ kein Fehlstellenanteil mehr vorhanden.

Durch Subtraktion der Spalten V und VI soll in Spalte VII der Fehlstelleneinfluß auf $C_p - C_v$ abgeschätzt werden.

Unabhängig von dieser Abschätzung des Fehlstellenanteils $\Delta(C_p - C_v)$ haben wir eine weitere Abschätzung

durch unmittelbare Berechnung der Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_v und Subtraktion von der gemessenen Exzess-Spezifischen Wärme ΔC_p versucht. Dazu wurde in Spalte VIII die Exzess-Spezifische Wärme ΔC_v nach G.(23), S.104 aus den Daten von SIMMONS und BALUFFI berechnet.

In Spalte IX wurden die so berechneten ΔC_v -Werte von den gemessenen ΔC_p -Werten aus Spalte II abgezogen. Danach würde der Fehlstellenanteil $\Delta(C_p - C_v)$ bei 500°C einen negativen Beitrag zur Größe $C_p - C_v$ liefern. Dieser Effekt ist schwer überschaubar, vor allem aber wegen seiner geringen Größe nicht unglaublich. Von 600° bis zum Schmelzpunkt zeigen die auf verschiedene Weise abgeschätzten $\Delta(C_p - C_v)$ -Werte (Spalte VII und IX) gute Übereinstimmung, wenn man die Grobheit der Abschätzung berücksichtigt.

Spalte X zeigt den prozentalen Anteil der Exzessgröße $\Delta(C_p - C_v)$ zu dem gesamten Gitteranteil $C_p - C_v$ der spezifischen Wärme.

Spalte XI gibt den prozentualen Anteil von $C_p - C_v$ zur gemessenen spezifischen Wärme C_p an. Am Schmelzpunkt wird der beachtliche Anteil von 21 % erreicht. Allerdings ist darin der Fehlstellenanteil von $C_p - C_v$ schon enthalten.

In Spalte XII wurde durch Subtraktion der Spalten IV und VI von III der reine Schwingungsanteil der spezifischen Wärme $C_v - \Delta C_v - C_{el}$ berechnet.

Ein Vergleich mit dem klassischen Wert $C_v = 3R$ zeigt, daß die Abweichungen zwischen dem von uns berechneten und dem klassischen Wert nicht größer als 1 % sind, eine Abweichung die wegen der Grobheit der Berechnung irrelevant ist.

Außerdem sehen wir aus Spalte XII, daß sich die Schwingungswärme $C_v - C_v - C_{el}$ bei höheren Tempera-

turen praktisch nicht mehr ändert. Dieses Verhalten entspricht genau dem der DEBEYE'schen Theorie der spezifischen Wärme des Festkörpers, nach der sich für die Schwingungswärme in ausreichender Entfernung von der DEBEYE-Temperatur (für Al $\Theta = 400^{\circ}\text{K} = 127^{\circ}\text{C}$) der klassische Wert $C_v = 3R$ asymptotisch einstellt. Diese Voraussage für die Schwingungswärme gilt allerdings nur bei der Annahme von harmonischen Atom-schwingungen.

Aus unserer Abschätzung der Schwingungswärme folgt daher, daß bei Aluminium der Einfluß der Anharmonizität der Gitterschwingungen auf die Schwingungswärme zumindest nur sehr klein sein kann, weil sonst der klassische Wert nicht angenähert werden dürfte.

Abschließend kann gesagt werden, daß die verschiedenen Anteile der spezifischen Wärme des Aluminiums eine zum Teil beachtliche Größe erlangen, so daß ihrer genauen Bestimmung mit modernen Meßmethoden nichts im Wege stehen sollte. Für den Schmelzpunkt des Aluminiums ergibt sich folgende prozentuale Zusammensetzung der verschiedenen Beiträge der spezifischen Wärme:

Fehlstellenanteil der Schwingungswärme	$C_v = 0,772$	2,3%
Fehlstellenanteil von $C_p - C_v$	$\Delta(C_p - C_v) = 1,55$	4,7%
Elektronenwärme	$C_{el} = 0,95$	2,9%
Gitteranteil	$C_p - C_v = 4,91$	14,8%
Schwingungswärme	$C_v - C_v - C_{el} = 25,14$	75,3%
Spezifische Wärme C_p in $\text{J/g} \cdot ^{\circ}\text{C}$	33,32	100 %

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein neues Kalorimeter zur Messung wahrer spezifischer Wärmen bis zu hohen Temperaturen (700°C) beschrieben.

Durch Vergleich mit ungünstiger ausgelegten Kalorimetertypen wird gezeigt, auf was für Gesichtspunkte bei der Konstruktion von Hochtemperaturkalorimetern zur Messung wahrer spezifischer Wärmen besonders zu achten ist. Als wichtigster Gesichtspunkt hat sich dabei die Prüfung und Einhaltung der adiabatischen Bedingung erwiesen.

Die Prüfung und Einhaltung der adiabatischen Bedingung wurde mit verschiedenen, von einander unabhängigen, Methoden durchgeführt und ausführlich diskutiert.

Für die Leistungs-, Zeit- und Temperaturmessung wurden möglichst genaue Meßverfahren gewählt, weil von uns eine größtmögliche Meßgenauigkeit der spezifischen Wärme angestrebt wurde. Dazu war es notwendig, die Leistung durch Kompensation zu messen. Der große Vorteil dieser Methode im Vergleich zu der üblichen Messung mit Zeigerinstrumenten wurde diskutiert.

Der Wasserwert des leichten Kalorimeters wurde durch eine neue indirekte Methode bestimmt, bei der die Probemasse ohne Veränderung der strahlenden Oberfläche variiert wurde.

Die Fehlerabschätzung ergab für das alte Kalorimeter einen Absolutfehler von 2,4 - 5,2 %, der vor allem aus der Nichtbeachtung der adiabatischen Nullpunktspannung $x(T)$ resultiert, und temperaturabhängig ist. Für das neue Kalorimeter haben wir einen Absolutfehler von 0,1 - 0,2 % bestimmt. Die Sicherheit in der

Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse war $< 0,05 \%$.

Die wahre spezifische Wärme des Aluminiums wurde von uns mit zwei verschiedenen Kalorimetertypen gemessen. Dabei lagen die Meßergebnisse innerhalb der für die beiden Kalorimeter oben angegebenen Fehlergrenzen.

Die Messungen mit dem neuen Kalorimeter haben wir mit den Enthalpie- und Spezifische Wärme-Messungen von 28 verschiedenen Autoren verglichen. Wir wählten dazu ein graphisches Verfahren, in dem wir eine von KELLEY angegebene Formel für die Enthalpie und spezifische Wärme des Aluminiums als Bezugslinie wählten und die relativen Abweichungen der verschiedenen Autoren von dieser Formel als Funktion der Temperatur auftrugen.

Dabei stellte sich heraus, daß die KELLEY'sche Formel die Enthalpie und die spezifische Wärme des Aluminiums ungenügend und fehlerhaft beschreibt und den großen Abweichungen der verschiedenen Autoren untereinander durch alleinige Mittelwertbildung aus diesen Abweichungen nicht gerecht wird.

Für eine physikalisch sinnvolle Bestimmung des wahrscheinlichsten Wertes der spezifischen Wärme des Aluminiums haben wir deshalb die Messungen der verschiedenen Autoren in Hinblick auf die Meßmethodik und die Reinheit der Substanz diskutiert. Dabei hat sich herausgestellt, daß unsere Messungen nur mit denjenigen befriedigend übereinstimmen, die aus dem BUNSEN'schen Eiskalorimeter gewonnen wurden. Dabei gilt das Eiskalorimeter nach allgemeiner Auffassung als die genaueste Enthalpiemethode, so daß wir die von uns gemessenen C_p -Werte des Aluminiums als die zur Zeit genauesten betrachten dürfen.

Abschließend wurde der Verlauf der spezifischen Wärme des Aluminiums diskutiert. Aus dem exponentiellen Anstieg in der Nähe des Schmelzpunktes wurde auf einen Fehlstellenmechanismus nach SCHOTTKY geschlossen. Die üblichen Ansätze für die Exzess-Spezifische Wärme der Fehlstellenbildung wurden mit unserer eigenen Messung und mit Messungen anderer Autoren an verschiedenen Metallen und Ionenkristallen geprüft. Dabei ergab sich, daß bei Verwendung dieser Ansätze in der Bestimmung der Fehlstellenbildungsenergie ϵ_0 und des Fehlordnungsgrades α eine Diskrepanz von mehreren Größenordnungen auftritt.

Durch Einführung einer neuen Konstanten, die wir als Schwingungsentropie der Fehlstellenbildung s_0 deuten, gelang es uns, diese Diskrepanz zu beseitigen. Zur Überprüfung unseres neuen Ansatzes haben wir neue Formeln für den Fehlordnungsgrad, die Schwingungsentropie und die Konfigurationsentropie der Fehlstellenbildung, getrennt für SCHOTTKY- und für FRENKEL-Defekte, abgeleitet. An Hand der uns zugänglichen experimentellen Unterlagen hat sich herausgestellt, daß der Schwingungsanteil der Fehlstellenentropie einen beachtlichen Anteil von 30 - 50 % beträgt und nicht, wie seither allgemein angenommen, vernachlässigt werden darf.

Die Berechnungen nach unseren neuen Ansätzen ergeben für die Schwingungsentropie s_0 bei verschiedenen Metallen und Ionenkristallen den gleichen Wert von etwa $5k$ (k =BOLTZMANN-Konstante).

Die verschiedenen Beiträge der spezifischen Wärme wurden für Aluminium berechnet und diskutiert. Es wurde festgestellt, daß alle Beiträge so groß sind, daß sie einer direkten Messung bei hohen Temperaturen zugänglich sein sollten.

Literaturverzeichnis

1. W.OELSEN Archiv für Eisenhüttenwesen 26, 5
S.253; 1955
2. H.SEEKAMP, Z.Anorg. Chemie 195; 1931
3. H.WOLLENBERGER Z.Metallkunde 51, S. 503; 1960
4. H.MOSER, Physik.Z., 37, 737; 1937
5. A.STINGELE, Diplomarbeit, München 1961
6. K.K.KELLEY, U.S.Dep. of the Interior, Bur.
of Mines, Bull. 476; Washington 1949
7. G.KEMENY, Dissertation München
8. F.E.WITTIG und Z.Elektrochemie 60, 1181; 1956
F.HUBER
9. G.KEMENY, Diplomarbeit München 1958
10. W.SCHILLING, Diplomarbeit, München 1957
11. F.E.WITTIG und Chemie-Ing. Technik, 32, 658; 1960
G.KEMENY
12. H.ZYCHA, Dissertation, München 1961
13. E.E.STANSBURY,
D.L.Mc.ELROY,
M.E.PICKLESIMER,
G.E.ELDER,
R.E.PAWEL Rev.Sci.Instr. 30, 121; 1959
14. G.BORELIUS, Arkiv f.Fysik 19, 1957; 1959
15. W.JOST Diffusion in Solids, Liquids, Gases;
New York 1952
16. R.O.SIMMONS und Phys.Rev. (2), 117, 52; 1960
R.W.BALUFFI,
17. R.O.SIMMONS und Report to the US A.E.C.,
R.W.BALUFFI Technical Report 18; At (11-1)-182;
1959
18. T.E.POCHAPSKY, Acta Metallurgica 1, 747; 1953
19. L.G.CARPENTER, J.Chem.Phys.21, 2244; 1953
20. K.H.LIESER, Z.f.Phys. Chemie (N.F.) 2, 238; 1954
21. R.W.CHRISTY und J.Chem.Phys. 19, 517; 1951
A.W.LAWSON
22. J.A.KOK und Physica 4, 835; 1937
W.H.KEESON

Weitere 28 Literaturzitate (über die Enthalpie und die wahre spezifische Wärme des Aluminiums sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Lebenslauf

Ich, Alwig Godebald S t i n g e l e , wurde am 10. Oktober 1935 in Mittelberg/Kl. Walsertal geboren. Meine Eltern Hans Stingeles und Udi Stingeles, geb. Sonn führen dort seit 1932 ein Kindererholungsheim.

Vom 7. Lebensjahr an wurde ich von meiner Mutter privat unterrichtet. Ab Oktober 1945 besuchte ich für 4 Jahre eine private Oberschule in Hirschegg/Kl. Walsertal und anschließend die Oberrealschule in Oberstdorf/Allgäu, wo ich im Juni 1953 die Reifeprüfung ablegte.

Im Wintersemester 1953/54 begann ich an der Technischen Hochschule Stuttgart mit dem Studium der Physik. Während der Semesterferien war ich in verschiedenen Stuttgarter Industriebetrieben als Praktikant und Werkstudent tätig. Im April 1956 legte ich in Stuttgart die Diplom-Vorprüfung für Physiker ab.

Im Sommersemester 1956 schrieb ich mich an der Universität München ein. Ein Semester später erhielt ich von Herrn Prof. Dr. G. M. S c h w a b am Institut für Physikalische Chemie der Universität München einen Arbeitsplatz für eine Diplomarbeit und eine Dissertation. Beide Arbeiten habe ich unter der Anleitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. F. E. W i t t i g in den Jahren 1957 bis 1960 ausgeführt.

